

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії і технології
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ В.Л.Чумак
«___» _____ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

**Тема : «Структура та властивості кополімерів, синтезованих в
ультразвуковому полі»**

Виконавець: студентка групи ФЕБІТ ХС 206 Сиренкова Юлія Володимирівна

Керівник : доцент, к.х.н.

_____ Трачевський В.В.

Консультант розділу «Охорона праці»:

_____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Екологія»:

_____ Дмитруха Т.І.

Нормоконтролер:

_____ Н.В.Столярова

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ В.Л.Чумак
«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи (проекту)

Сиренкової Юлії Володимирівни

Тема дипломної роботи: **«Структура та властивості кополімерів, синтезованих в ультразвуковому полі»**

1. Затверджена наказом ректора від «19» листопада 2019 р. № 2687/шт.
2. Термін виконання роботи: з 16.10.2019 по 5.02.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи:
 - методи модифікації каучуків;
 - зразки бутадієн-нітрильного каучука;
 - вуглецеві наноматеріали.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Літературний огляд з питань технологічних методів отримання полімерів. Розділ 2. Зразки та методи дослідження. Розділ 3. Експериментальні результати та їх обговорення. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки.
6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Огляд наукової літератури з технологій отримання полімерів. Оформлення літературного огляду.	17.10.19-20.11.19	
2.	Технологічний метод синтезу полімерів в ультразвуковому полі.	21.11.19-10.12.19	
3.	Підбір оптимальних технологічних параметрів синтезу полімерів в ультразвуковому полі.	11.12.19-19.12.19	
4.	Дослідження фізико-механічних властивостей отриманих полімерів.	19.12.19-20.12.19	
5.	Аналіз отриманих експериментальних даних.	23.12.19-05.01.20	
6.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів	06.01.20-14.01.20	
7.	Розробка розділів охорони праці та охорони навколишнього середовища	15.01.20-21.01.20	
8.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту	22.01.20-5.02.20	

7. Консультанти з окремого(их) розділу(ів):

Розділ	Консультант	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	доц., к.м.н. Халмурадов Б.Д.		
Охорона навколишнього середовища	доц., к.т.н. Дмитруха Т.І.		

8. Дата видачі завдання: «15» жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: _____ Трачевський В.В.

Завдання прийняв до виконання: _____ Сиренкова Ю.В.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «**Структура та властивості кополімерів, синтезованих в ультразвуковому полі**»: с., рис., табл., літературних джерела.

УЛЬТРАЗВУК, ГЛЦЕДІЛМЕТАКРИЛАТ, ЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ, МЕТИЛАКРИЛАТ, МОДИФІКАЦІЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

Об'єктом дослідження є технологічні аспекти полімеризації в ультразвуковому полі полівінілпіролідон-мономерних кополімерів.

Предметом дослідження є експлуатаційні характеристики кополімерів на основі метилакрилатів та полівінілпіролідону, отриманих в ультразвуковому полі.

Мета досліджень. Метою роботи є дослідження активуючої ролі ультразвукового поля, що сприяє активному перебігу реакцій полімеризації, як в блоці, так і в розчині, запропонувати схеми реакції полімеризації.

Для досягнення основної мети досліджень необхідно було вирішити такі задачі:

❑ розробити технологічні методи отримання кополімерів на основі метилакрилатів та полівінілпіролідону, отриманих в ультразвуковому полі;

❑ отримати зразки кополімерів на основі метилакрилатів та полівінілпіролідону та дослідити ефективність активуючої ролі ультразвукового поля;

Методи дослідження. Вирішення поставлених у роботі задач виконано з використанням методів ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного та рентгенофазного аналізів;

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі вивчені закономірності синтезу кополімерів полівінілпіролідону з вінільними мономерами шляхом полімеризації під дією ультразвукового поля. Виявлена

активуюча роль ультразвукового поля, що разом з матричним ефектом сприяє активному перебігу реакцій полімеризації, як в блоці, так і в розчині, запропоновані схеми реакції полімеризації.

Практичне значення одержаних результатів. Підтверджена можливість проведення полімеризації вінільних мономерів у присутності полівінілпіролідону під дією ультразвуку навіть при кімнатній температурі без використання додаткових ініціаторів. При цьому вдається одержати стійкі полімерні емульсії здатні утворювати плівки підвищеної міцності.

Результати досліджень показали ефективність використання ультразвукового поля для синтезу кополімерів ПВП з покращеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Експериментально підтверджена можливість використання ультразвукового поля для одержання полімерів впорядкованої структури. Синтезовані (ко)полімери можуть бути використані для виготовлення виробів біомедичного призначення (контактних лінз, кришталіків штучного ока, мембран та полімерних покриттів, в тому числі капсульованих ліків).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	
ВСТУП.....	8
ОСНОВНА ЧАСТИНА.....	
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	
1.1. Формування полімерних структур	
1.2. Основні методи отримання полімерів.....	
1.3. Спецефічні методи полімеризації під дією ультразвуку	
1.4. Висновки до розділу 1.....	
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1. Зразки полімерів.....	
2.2. Методи дослідження	
2.3. Висновки до розділу 2.....	
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
3.1. Синтез кополімерів на основі метилакрилатов та полівінілпіролідону в ультразвуковому полі	
3.2. Дослідження отриманих зразків кополімерів та аналіз експериментальних результатів.....	
3.3. Висновки до розділу 3.....	
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	
4.1. Аналіз умов праці.....	
4.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників.....	
4.3. Розробка заходів з охорони праці.....	
4.4. Висновки до розділу 4.....	
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	
5.1. Вплив каучуків на навколишнє природне середовище та засоби захисту навколишнього середовища від їх негативних впливів	
5.3. Законодавча база захисту НС на хімічному підприємстві.....	
5.4. Висновки до розділу 5.....	

ВИСНОВКИ.....
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

1. БА — бутилакрилат
2. ГМА — гліцидилметакрилат

3. ДАК — динітрилоазобісізомасляної кислоти
4. ДМСО — диметилсульфоксид
5. ЕГ — етиленгліколь
6. МА — метилакрилат
7. ММА — метилметакрилат
8. ММ — молекулярна маса
9. МП — магнітне поле
10. ОЕМА — оксиетиленметакрилат
11. ПБ — пероксид бензоїлу
12. ПВС — полівініловий спирт
13. ПЕГ — поліетиленгліколь
14. ПК — персульфат калію
15. ПВП — полівінілпіролідон
16. СТ — стирол
17. УЗ — ультразвук

ВСТУП

Актуальність роботи. На сьогоднішній день у хімії ВМС інтенсивно розвивається новий напрям модифікації та синтезу полімерів шляхом полімеризації мономерів у присутності полімерних матриць, серед яких значний науковий і практичний інтерес викликає полівінілпіролідон (ПВП), у першу

чергу, завдяки ефективному застосуванню кополімерів на його основі в медикобіологічній практиці. Кополімери ПВП використовуються для виготовлення контактних лінз, імплантантів, гідрогелевих (гемо) діалізних мембран, систем контрольованого виділення ліків, тощо.

На даний час кополімери ПВП з вінільними мономерами одержують термо-, фото- та радіаційною полімеризацією в присутності ініціаторів та без них у гомо- та гетерофазних системах. Попередніми дослідженнями встановлені основні закономірності таких синтезів та запропоновані топологічні схеми протікання реакцій. На основі проведених фундаментальних досліджень розроблені технологічні процеси синтезів ряду полімерів та виробів біомедичного призначення на їх основі. Останні роботи полягають у дослідженні впливу на полімеризацію ПВП-мономерних композицій протилежних за принципом дії енергетичних полів. Цікавими представляються порівняльні дослідження впливу орієнтаційних (магнітне поле) та диспергуючих (ультразвук) ефектів на перебіг матричної полімеризації. Поряд з цим, процес полімеризації під дією вищезгаданих полів хоча й цікавий як в науковому, так і в практичному плані, але мало вивчений, тому дослідження у цьому напрямку передбачають поглиблення теоретичних уявлень про полімероутворення і розширення можливостей синтезу нових полімерів та модифікації існуючих, а отже — дозволять збагатити практику новими нетрадиційними синтезами матеріалів на основі кополімерів ПВП.

Мета і задачі дослідження. Метою досліджень є встановлення можливості та основних закономірностей полімеризації вінільних мономерів у присутності ПВП під дією ультразвукового поля і дослідження особливостей формування структури та зміни властивостей синтезованих (ко)полімерів.

Для досягнення поставленої мети були розв'язані наступні завдання:

- дослідження впливу дії зовнішніх енергетичних полів на вихідні компоненти реакційної суміші;
- встановлення можливих напрямків ініціювання полімеризації;

- дослідження кінетики полімеризації вінільних мономерів на ПВП під дією цих полів і встановлення можливого хімізму та топології процесу;
- синтез (ко)полімерів, дослідження впливу умов реакції на їх структуру та властивості.

Одержані результати можуть бути використані для розроблення керованих синтезів кополімерів з необхідними властивостями на основі ПВП-вмісних композицій під дією магнітного та ультразвукового полів.

Об'єкт дослідження — комплексно-радикальна матрична полімеризація в ультразвуковому та магнітному полях полівінілпіролідон-мономерних композицій.

Предмет дослідження — вінільні мономери (стирол, метилакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, 2-оксиетиленметакрилат, гліцидилметакрилат) та полівінілпіролідон.

Методи дослідження. Полімеризацію вінільних мономерів проводили в ультразвуковому полі (на приладі «Ultrasonic disintegrator type UD-20 automatic»). Кінетичні закономірності полімеризації досліджували хімічним та дилатометричним методами. Дослідження структури синтезованих полімерів проводили методами ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного та рентгенофазного аналізів.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі вивчені закономірності синтезу кополімерів ПВП з вінільними мономерами шляхом матричної полімеризації під дією ультразвукового поля. Встановлені ініціююча здатність досліджуваних систем та низькі енергії активації процесу.

Виявлена активуюча роль ультразвукового поля, що разом з матричним ефектом сприяє активному перебігу реакцій полімеризації, як в блоці, так і в розчині, запропоновані схеми реакції полімеризації. Доведений вплив ультразвукового поля на формування впорядкованої структури полімерів і покращення їх фізико-механічних властивостей.

Практична цінність. Підтверджена можливість проведення полімеризації вінільних мономерів у присутності ПВП під дією ультразвуку навіть при

кімнатній температурі без використання додаткових ініціаторів. При цьому вдається одержати стійкі полімерні емульсії здатні утворювати плівки підвищеної міцності.

Значущість виконаної роботи та висновки. Результати досліджень показали ефективність використання ультразвукового поля для синтезу кополімерів ПВП з покращеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Експериментально підтверджена можливість використання ультразвукового поля для одержання полімерів впорядкованої структури. Синтезовані (ко)полімери можуть бути використані для виготовлення виробів біомедичного призначення (контактних лінз, кришталіків штучного ока, мембран та полімерних покриттів, в тому числі капсульованих ліків).

ОСНОВНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Формування полімерних структур

Процес послідовного з'єднання мономеру завжди завершується утворенням макромолекул, кожна з яких сама по собі являє систему з анізотропними властивостями. Власне, процес полімеризації, навіть якщо він ініціюється у вихідному ізотропному середовищі, обов'язково проходить через ряд станів, котрі характеризуються в тій чи іншій мірі однорідною чи неоднорідною анізотропією.

При здійсненні синтезу макромолекул на межі розділу фаз активний центр завжди знаходиться в області неоднорідної анізотропії. Процес так званої гомогенної полімеризації з утворенням атактичних полімерів (не говорячи вже

про стереорегулярні) розвивається в клубку, котрий характеризується по крайній мірі анізотропією концентрації молекул мономеру та сегментів ростучого ланцюга [1].

Досить цікавим є процес росту полімерних ланцюгів в безпосередньому контакті з іншими макромолекулами. В цьому випадку можна говорити про направлений (анізотропний) ріст ланцюга вздовж макромолекули – матриці.

Відомий випадок спонтанної полімеризації вінілпіридинієвих солей в розчинах [2] протікає і при взаємодії вінілпіридину з полімерними кислотами [3]. Полімеризація вінілпіридину на полімерних кислотах характеризується різким зростанням швидкості полімеризації порівняно з полімеризацією в присутності низькомолекулярних кислот. Швидкість полімеризації в присутності низькомолекулярних кислот пропорційна концентрації мономеру в третій степені, а на полікислотах — концентрації вінілпіридину в квадраті. При додаванні в систему, котра містить полімерну кислоту, солей, що не полімеризуються, спостерігається зниження початкової швидкості, а при наявності в суміші низькомолекулярного аналогу — зростання швидкості процесу та зміна порядку реакції за мономером з третього на другий. Спостережені кінетичні ефекти полімерних ланцюгів пояснюються адсорбцією катіонів вінілпіридину на поліаніонах з утворенням іонних пар. Нейтральні молекули теж адсорбуються в клубках іоногенного полімеру. Подібна анізотропія концентрації катіонів 4-вінілпіридину, іонних пар та незаряджених молекул 4-вінілпіридину і забезпечує сприятливі кінетичні умови росту полімерних ланцюгів.

В роботі [4] досліджували вільнорадикальну матричну полімеризацію акрилової кислоти в присутності поліетиленіміну. Швидкість процесу росту на матричному ланцюгу максимальна, про що свідчить максимум загальної швидкості полімеризації акрилової кислоти в широкій області конверсій при співвідношенні акрилова кислота : поліетиленімін - 1 : 1. Матричний механізм полімеризації підтверджується тим, що швидкість полімеризації в присутності полімеру та низькомолекулярного аналога поліетиленіміна —

тетраетилпентіміна не змінюється і суттєво знижується при додаванні в систему оксизомасляної кислоти, здатної утворювати комплекс з поліетиленіміном та витіснити акрилову кислоту.

При полімеризації метакрилової та акрилової кислот в присутності поліетиленоксиду досить висока швидкість асоціації ростучих ланцюгів з макромолекулами поліетиленоксиду забезпечує ріст на макромолекулярних матрицях та визначає особливості кінетики їх утворення [5].

Полімеризація комплексу хіноліну з цинком суттєво прискорюється при введенні в систему поліхіноліну [6]. В цей же час найменші зміни структури матричного полімеру виключають автокаталітичний ефект. Так, наприклад, додавання в ту ж систему поліпіридину не впливає на процес полімеризації.

У розглянутих випадках росту полімерних ланцюгів на матричних макромолекулах ймовірність міграції активного центру в ізотропний розчин висока, що очевидно пояснюється недостатньо високим ступенем комплементарності макромолекул та кооперативністю систем в цілому.

У процесах матричної полімеризації широкого використання набув полівінілпіролідон (ПВП), який є нетоксичним, добре розчинний у воді, має високу хімічну і термічну стійкість [7-11]. Відомо про прищеплену кополімеризацію метакрилової кислоти та її ефірів [12], а також гліцидилметакрилату [13] з ПВП в водних емульсіях в атмосфері інертного газу в присутності водорозчинних ініціаторів.

Є згадки [14] про використання ПВП у складі зносостійких формувальних композицій на основі суміші полімерів, разом з поліоксиметиленом та полі(р-фенілентетрафталамідом).

У синтезованому взаємопроникному полімері N-вінілпіролідону та вініламіну із кополімером акролеїн-N-вінілпіролідону та полівінілпіролідону [15] ланки N-вінілпіролідону відповідають за взаємодію кополімера з розчинником. Наявність у сітці метиленімінового зв'язку запобігає деструкції полімеру.

У роботі [16] викладена методика радіаційно-хімічної прищепленої кополімеризації ПЕНГ з N-вінілпіролідом для одержання вихідного матеріалу з метою синтезу кополімерів з гетероциклічними поліфункціональними замісниками, котрі можуть бути використані для біологічних та медичних цілей. Є згадки [17] про модифікацію поліпропіленових плівок кополімеризацією N-вініл-2-піролідом, що підвищує їх гідрофільність та проникність мембран.

Відомо, що при кополімеризації акрилонітрилу та метилакрилату, ініційованій азобісізобутиронітрилом в розчині диметилформаміду [18], ПВП впливає на швидкість полімеризації та граничну конверсію.

В літературі зустрічаються відомості і про вплив ПВП на властивості кополімерів. Так, в роботі [19] говориться, що проводячи прищеплену кополімеризацію 2-оксиетиленметакрилату (ОЕМА), що містить до 4% диметакрилату етиленгліколю, 0,1-2,5% метакрилової кислоти та до 5% води до ПВП молекулярної маси 20-75 тис., можна збільшити проникність гідрогелю. Рекомендовані композиції використовуються, найчастіше, у вигляді розчину ПВП в мономері. При такому методі вдається одержати кополімер з водовмістом 45-65% і як стверджується в роботі [20], в багато разів збільшеною киснепроникністю порівняно з традиційним полі-ОЕМА.

Синтезовані полімерні гідрогелі на основі ОЕМА і ПВП, що містять як зшиваючі агенти диметакрилати етиленгліколю різної молекулярної маси [8]. Показано [21], що введення ПВП сприяє збільшенню набрякання полімера, а внаслідок цього і його проникності для кисню і водорозчинних речовин.

Введення ПВП в композицію з метакриловими ефірами гліколей сприяє покращенню фізико-механічних властивостей кополімерів. В роботі [22] вказується, що збільшення кількості ПВП в композиції на основі ОЕМА від 0 до 30 % мас. сприяє збільшенню температури розм'якшення синтезованих кополімерів (від 90 °С до 130 °С) та їх поверхневої твердості. Подальше збільшення вмісту ПВП більше 30% обмежується внаслідок деякого зменшення механічної міцності кополімерів в гідратованому стані.

Кополімер, одержаний на основі 4-N,N-біс[2-гідроксиетил]аміно-2,2-диметил-2,4-диізоціанат, застосовують для приготування розгалужених нелінійних композицій з метою одержання оптичних приладів [10]. В даній композиції ПВП виконує роль зшиваючого агента і підвищує оптичну стабільність згаданого оптичного матеріалу.

ПВП знайшов своє призначення у медицині. Кополімери ПВП [23] мають хорошу адгезію до шкіри людини, що дозволяє застосовувати їх у композиціях, котрі контактують з нею.

Кополімери ПВП знаходять широке застосування і у синтезі гідрогелів для контактних лінз. Зокрема, кафедрою хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» розроблені полімерні матеріали «Акрилан-ЛПП» та «Гліпокс» для контактних лінз нового покоління на основі прищеплених кополімерів ПВП метакриловими ефірами різної гідрофільності [8].

Переважаю для кополімеризації з ПВП використовують водорозчинні мономері і процес проводять у гомогенній системі. При синтезі ПВП на основі гідрофобних мономерів постає ряд труднощів : ПВП переважно не розчинний в мономері; обмежений асортимент розчинників, в яких розчинні ПВП та мономер; токсичність розчинника. Тому доцільно проводити полімеризацію в гетерофазній системі, в якій одна фаза — водний розчин ПВП, друга — розчин мономеру. При проведенні гетерофазної полімеризації, в тому числі гідрофобних вінільних мономерів у присутності водного розчину ПВП, безумовно, великий вплив на процес полімероутворення мають фактори, обумовлені наявністю межі фаз [24, 25].

Справді, аналіз існуючого матеріалу свідчить про вирішальну роль топохімії поверхні розділу між мономерною та полімерною фазами на процес розвитку полімерних ланцюгів. Акти росту в таких системах здійснюються переважно не в однорідно-анізотропних ділянках розчину, а в області неоднорідної анізотропії. Однорідно-анізотропні області здійснюють ефективне перенесення енергії електронного збудження до центрів зародження полімерних ланцюгів.

В останні роки більшу увагу дослідників викликають процеси матричної полімеризації, котра характеризується анізотропією процесу росту макромолекул, який відбувається вздовж полімерного ланцюга.

1.1.1. Закономірності матричної полімеризації на полівінілпіролідоні.

Відомості про вивчення закономірностей процесу прищепленої полімеризації на полівінілпіролідоні часто зустрічаються в літературі. Активний вплив ПВП на полімеризацію ряду мономерів підтверджує ряд робіт, що проведені в нашій країні і за кордоном [24-31].

У роботі [28] досліджена кінетика полімеризації акрилового альдегіду в присутності ПВП. Швидкість полімеризації зменшується, а молекулярна маса ПАА збільшується при введенні ПВП.

Досліджена [29] блочна прищеплена полімеризація в тонкому шарі ОЕМА до ПВП з молекулярною масою 11000 ± 2000 в присутності динітрил азобісізомаляної кислоти (ДАК) та перекису бензоїлу (ПБ) як ініціаторів. Виведене рівняння швидкості полімеризації досліджуваних композицій на початковій стадії процесу:

$$v = K \cdot [\text{ДАК}]^{0,65} [\text{ОЕМА}]^{1,9} [\text{ПВП}]^{0,4} \quad (1.1)$$

Відхилення порядку реакції за ініціатором та мономером автори пов'язують з участю макромолекул ПВП в обриві ланцюгу.

В процесі досліджень закономірностей полімеризації композицій оксиалкілен(мет)акрилат – ПВП в розчині встановлено [30], що незалежно від природи ініціатора введення ПВП збільшує швидкість полімеризації ОЕМА. Причиною підвищення швидкості полімеризації ОЕМА автори вважають «матричний» ефект, який обумовлений локальним збільшенням концентрації мономеру внаслідок сольватації його молекул на молекулах ПВП. Асоціювання молекул мономеру одночасно спряжено з утворенням комплексу з перенесенням заряду (КПЗ), який активно впливає на реакційну здатність мономеру.

Визначено, що на процес комплексоутворення значно впливає природа і полярність розчинника. Проведені дослідження, представлені в роботі [30], доводять можливість полімеризації ОЕМА з ПВП без ініціаторів.

При вивченні фотополімеризації 2-ОЕМА на полівінілпіролідонівій матриці без ініціатора виявили активну участь ПВП в полімероутворенні через комплекс з 2-ОЕМА [31]. Дослідження фотополімеризації інших вінілових мономерів в присутності ПВП [32] показали, що ПВП прискорює фотополімеризацію акрилонітрилу (АН) та мономерної системи 2-ОЕМА : гліцидилметакрилат у співвідношенні 1 : 1, які в чистому вигляді без фотоініціатора в умовах експерименту не полімеризуються. Активуючий ефект у випадку полімеризації АН автори пояснюють утворенням комплексу між молекулою АН, яка містить сильний електронноакцепторний замісник, і збудженим до триплетного стану циклом макромолекули ПВП.

Полімеризацію вінільних мономерів у присутності ПВП проводять як в гомогенних, так і в гетерогенних системах. У роботах [24, 25, 33] вивчалися фізико-хімічні явища, що виникають на межі фаз вінільний мономер — водний розчин ПВП при їх кополімеризації. Досліджені міжфазні характеристики системи водний розчин ПВП — обмежено розчинний у воді вінільний мономер та їх взаємозв'язок з кінетикою полімеризації. При розгляді відносних сил притягання в системах вінільний мономер — водний розчин ПВП спостерігається послаблення сил притягання між молекулами мономеру і зростання молекулярної взаємодії між фазами. Це пояснюється адсорбцією макромолекул ПВП на межі фаз і зростанням молекулярної взаємодії між молекулами мономеру та ланками макромолекул ПВП. Наявність ПВП у об'ємі водної фази обумовлює зростання тривалості встановлення рівноважного значення міжфазного натягу. Це пов'язано з відмінністю властивостей макромолекул в об'ємі та на межі, і є очевидним свідченням протікання орієнтаційних процесів з можливими конформаційними змінами в макромолекулах ПВП з виходом на межу фаз поверхнево-активних сегментів. Аналізуючи результати досліджень можна говорити про те, що внаслідок більш сильної фізичної міжмолекулярної взаємодії між ланками макромолекул ПВП та молекул мономеру [24], проходить перерозподіл електронної густини в системі ПВП — мономер, що призводить до утворення комплексу з перенесенням

заряду, а внаслідок цього, до полегшення активування процесу утворення первинних радикалів [33].

Відомо [34], що радикальна полімеризація вінільних мономерів в присутності полімерної матриці дозволяє суттєво вплинути на швидкість процесу, молекулярну масу утвореного полімеру і його стереорегулярність. На відміну від добре вивченої матричної гомополімеризації, сумісна полімеризація в присутності полімерних матриць вивчена мало. Це пов'язано з рядом причин, одна з найважливіших — складність відділення кополімера від полімера-матриці.

В роботі [35] вивчена сумісна полімеризація стиролу і метакрилової кислоти (МАК) в присутності ПВП-матриці під дією пероксиду бензоїлу. В ході кополімеризації утворювався комплекс кополімеру з ПВП. При кополімеризації без матриці склад кополімерів звичайно дещо збагачений ланками МАК. В ході досліджень встановлено, що додавання полімеру-матриці в реакційну систему не супроводжується будь-якою зміною середньо-числової молекулярної маси, складу кополімерів і їх температури склування. Однак, спостерігається помітна різниця в ПМР-спектрах полімерів, отриманих в присутності матриці та без неї. Дані ПМР-спектроскопії свідчать про тенденцію до утворення блочних структур в системах, що містять ПВП.

При вивченні фотоініційованої полімеризації композицій на основі ОЕМА і ПВП виявлена екстремальна залежність швидкості полімеризації від вмісту ПВП, причому із збільшенням вмісту ПВП зменшується ступінь конверсії мономеру, при якій настає самоінгібування [34]. Отримані залежності узгоджені з висновком про роль комплексоутворення ОЕМА з ПВП в полімеризації, яка максимально проявляється при еквімольному співвідношенні компонентів.

Говорячи про процес матричної полімеризації можна говорити про ріст екситонних ланцюгів, котрі супроводжують ріст матеріальних ланцюгів. Тому на сьогодні цікавим є дослідити процес матричної полімеризації під впливом зовнішніх енергетичних полів, оскільки останні здатні енергетично впливати на

ланцюги макромолекул. Дезорієнтація та руйнування макромолекул в ультразвуковому полі та орієнтація їх у магнітному полі тим чи іншим чином впливають на процеси полімероутворення. Саме тому цікавим є дослідження протилежних за своїм впливом зовнішніх енергетичних полів та ті процеси, які відбуваються в силових полях з молекулами мономера та полімеру.

1.2. Основні метод отримання полімерів

Велика різноманітність полімерів привела до необхідності їх класифікації. В основі класифікації полімерів лежать наступні загальні їх ознаки:

- способи отримання;
- склад основного ланцюга макромолекул;
- будова макромолекул;
- характерні властивості полімерів.

2.2.1. Класифікація полімерів за методом їх отримання

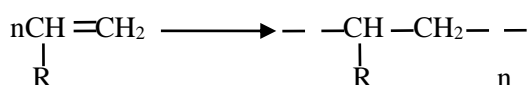
У основу цієї класифікації полімерів покладена формальна ознака: виділяється або не виділяється в процесі отримання полімерів побічна низькомолекулярна речовина.

Усі полімери по цій класифікації діляться на два класи:

- полімеризації;
- конденсаційні.

I. полімеризаційні полімери — це полімери, які утворюються в результаті реакцій полімеризації. У процесі полімеризації не виділяються побічні продукти, тому склад утворюваних полімерів відповідає складу вихідного мономера.

Прикладом можуть служити полімери, що утворюються в результаті полімеризації вінілового мономера:



З цієї схеми видно, що мономерна ланка ланцюга що утворюється з полімеру збігається з складовою повторюваною ланкою і за хімічним складом однакова з вихідним мономером. До полімеризаційних полімерів відносяться: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полівініліденхлорид, поліізобутилен, полістирол, полівініловий спирт, поліакрилати і багато інших.

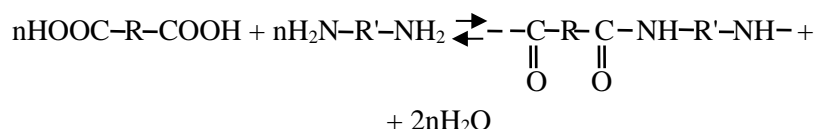
II. Конденсаційні полімери — це полімери, які утворюються з поліфункціональних мономерів шляхом багаторазово повтореної конденсації з виділенням низькомолекулярного побічного продукту (води, спирту, аміаку, галогеноводню і т.д.). У цьому випадку елементний склад СПЗ утворить полімер що відрізняється від складу вихідного мономера або суміші мономерів.

Найбільш типовими реакціями поліконденсації, в рідко яких утворюються конденсаційні полімери є:

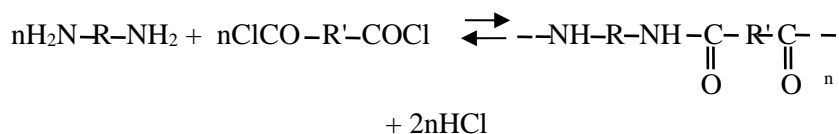
1. Реакції поліамідування — це реакції утворення поліамідів.

Поліаміди — це гетероланцюгові полімери, що містять в основному ланцюзі макромолекул повторювані амідні групи $-\text{CO}-\text{NH}-$. Вони можуть бути отримані:

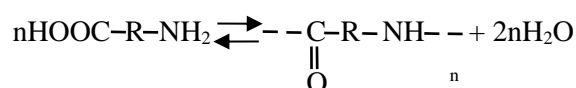
- взаємодією діамінів з дікарбоновими кислотами:



- взаємодією діамінів з дихлорангідрідами ди-карбонових кислот:

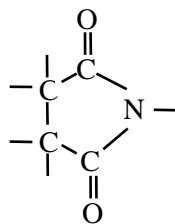


- з амінокарбонових кислот:

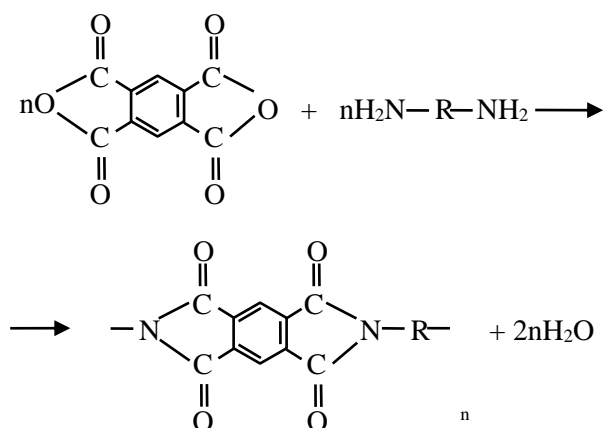


2. Реакції поліамідування — це реакції утворення полімерів.

Полімери — це гетероланцюгові полімери, що містять в основному ланцюзі макромолекул повторювані амідні цикли:



Такі полімери отримують поліконденсацією амінів з ангідридами трикарбонових кислот (наприклад, піромелітовий діангідрид):

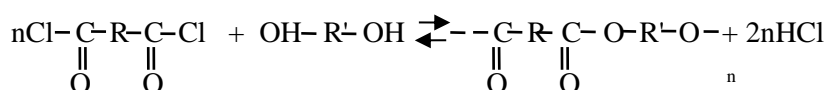
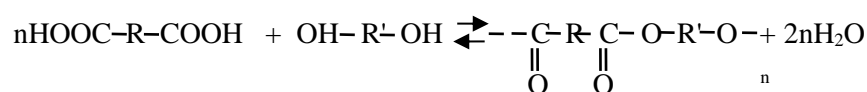


В якості амінних компонентів при синтезі полімерів можуть бути використані як ароматичні, так і аліфатичні діаміни.

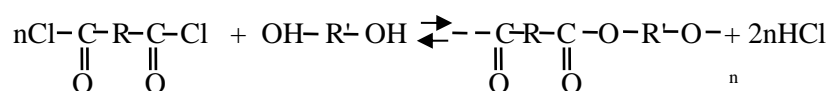
3. Реакції поліестерифікації — це реакції утворення складних поліефірів.

Складні поліефіри — це гетероланцюгові полімери, со-тримають в основному ланцюзі макромолекул повторювані складноефірні групи $-\text{O}-\text{CO}-$. Вони можуть бути отримані:

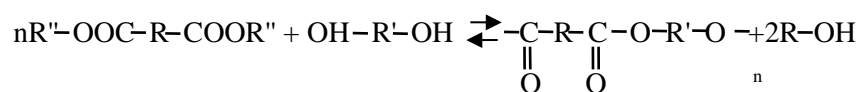
- з дикарбонових кислот і дигідроксисполук:



- з хлорангідридів дикарбонових кислот і гідроксисполук:

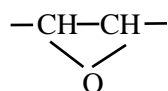


- поліпереестерифікацією складних діефірів карбонових кислот дигідроксисполуками:

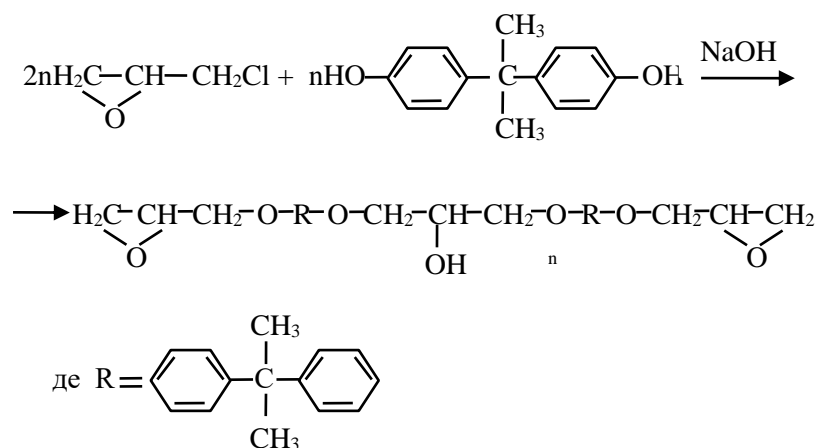


4. Отримання епоксидних смол реакцією поліконденсації епіхлоргідрину із речовинами, мають дві і більше функціональні групи з рухомими атомами водню (поліспирти, поліаміни, двох- і більше атомні феноли та ін.).

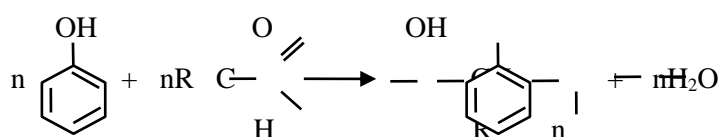
Епоксидні смоли — це гетероланцюгові олігомери, що містять в молекулі не менше двох епоксидних груп:



За рахунок цих груп відбувається утворення просторового (сітчастого) полімеру. Прикладом може служити епоксидна смола, одержувана в результаті взаємодії епіхлоргідрину і дифенілолпропану:



5. Отримання фенолоальдегідних смол реакцією нерівноважної поліконденсації фенолу з альдегідами:



конденсаційним полімерам відносяться такі, які у складі основного ланцюга СПЗ містять наступні функціональні групи: прості ефірні (-O-), складноефірні (-O-CO-), амінну (-NH-), амідні (-CO-NH-), уретанові (-O-CO-NH-). Полімеризаційні полімери можуть містити зазначені вище групи тільки в бічних ланцюгах.

Отже, конденсаційними будуть такі полімери, якщо:

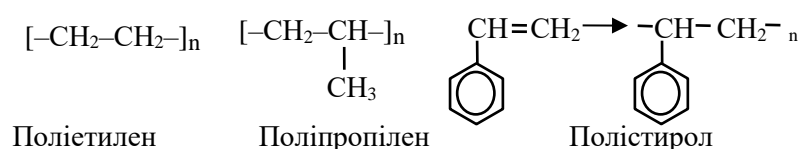
- при їх утворенні виділяється низькомолекулярний побічний продукт;
- в основному ланцюзі СПЗ містяться функціональні групи.

Всі інші полімери відносяться до полімеризаційних.

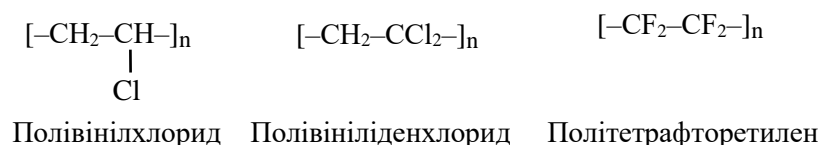
Класифікація полімерів за складом основного ланцюга макромолекул.
Відповідно до цієї класифікації всі полімери поділяються на три класи: карболанцюгові полімери — це полімери, основна ланцюг макромолекул яких складається тільки з атомів вуглецю. За будовою вихідного мономера вони поділяються на такі групи:

1. Полімерні граничні вуглеводні (поліани) — це карболанцюгові полімери, в основному ланцюзі макромолекул яких містяться тільки одинарні вуглець-вуглецеві зв'язки. У цю групу входять поліолефіни і галогеновмісні поліани.

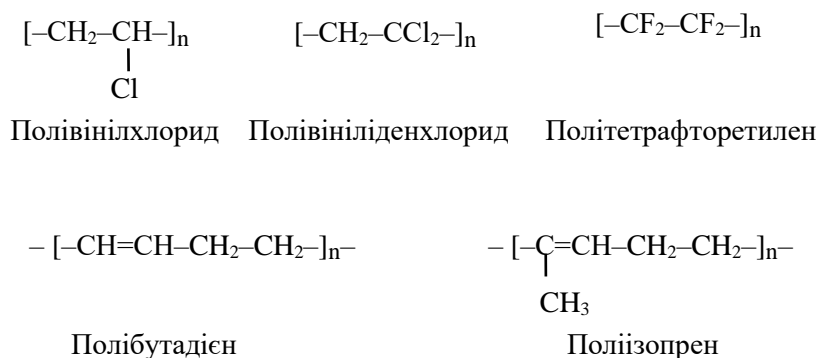
Поліолефіни — це поліани, основний ланцюг макромолекул яких містить як бічних заступників атоми водню, алкільні або арильні групи XX. Наприклад:



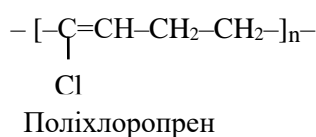
Галогеновмісні поліани - це поліани, основний ланцюг макромолекул яких містить бічні замісники атомів атомами галогенів. наприклад:



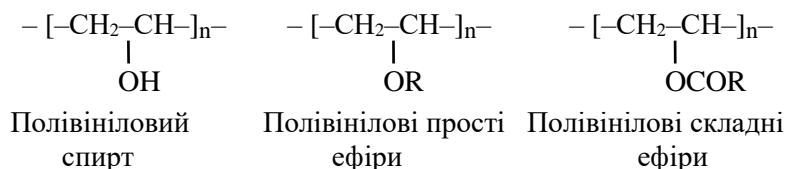
2. Полімерні ненасичені вуглеводні (полієни) - це карболанцюгові полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить подвійні зв'язки. наприклад:



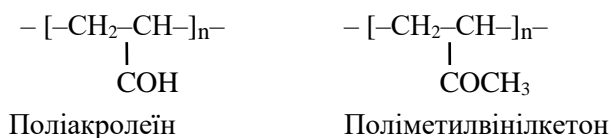
Галогеновмісні полімери — це полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить бічні замісники атомів галогенів. наприклад:



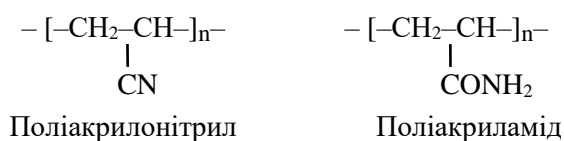
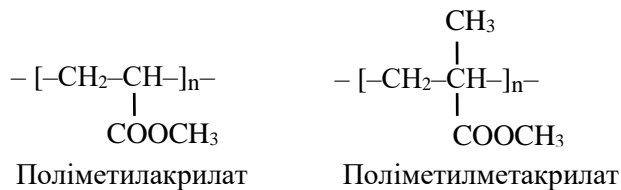
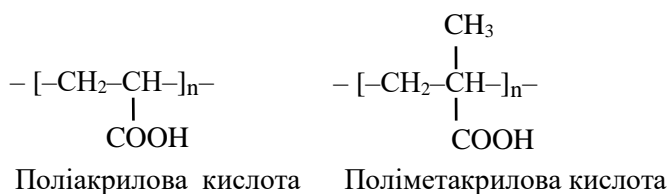
3. Полімерні спирти та їх похідні — це карболанцюгові полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить як бічних заступників наступні функціональні групи: -ОН, -OR і -OCOR. наприклад:



4. Полімерні альдегіди і кетони — це карболанцюгові полімери, основна ланцюг макромолекул яких містить в якості бокового замісника карбонільну групу (= C = O). наприклад:



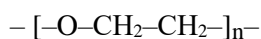
5. Полімерні кислоти та їх похідні - це карболанцюгові полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить як бічних заступників карбоксильну групу - COOH або її похідні. наприклад:



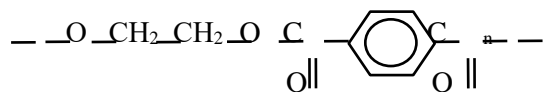
II. Гетероланцюгові полімери — це полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить не тільки атоми вуглецю, а й атоми інших елементів (O, N, S та ін.). Вони поділяються на групи і підгрупи:

1. Полімери, містять в основному ланцюзі атоми кисню:

а) Прості поліефіри. Основний ланцюг макромолекул таких полімерів містить просту ефірну групу -O-. Наприклад, поліетиленгліколь:



б) Складні поліефіри. Основний ланцюг макромолекул таких полімерів містить складну ефірну групу -C(O)-O-. Наприклад, поліетилентерефталат:

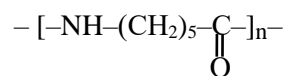


2. Полімери, містять в основному ланцюзі атоми азоту:

а) Полімерні аміни (поліаміни). Основний ланцюг макромолекул таких полімерів містить аміну групу -NH-. Наприклад, поліетилендіамін:



б) Полімерні амідні (полімери). Основний ланцюг макромолекул таких полімерів містить амідну групу $-C(O)-NH-$. Наприклад, полі-ε-капроамід:



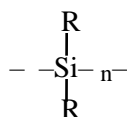
3. Полімери, містять в основному ланцюзі одночасно атоми азоту і кисню. Основний ланцюг макромолекул таких полімерів містить уретанову групу $-NH-C(O)-O-$.

Наприклад, поліуретани:

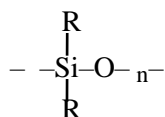


III. Елементоорганічні полімери - це полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить атоми елементів, що не входять до складу природних органічних сполук. Відомі такі групи елементоорганічних полімерів: кремнію, алюмінію, титану, сурми, миш'яку, бору, германію та ін. Найбільш важливою з них є група кремнійорганічних полімерів, яка поділяється на наступні підгрупи:

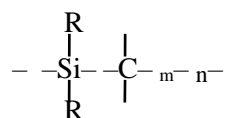
а) Поліорганосілани - це полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить лише атоми кремнію:



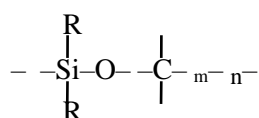
б) Поліорганосилоксани - це полімери, основний ланцюг макромолекул яких містить атоми кремнію і кисню:



в) Поліорганокарбосілани - це полімери, в основному ланцюзі макромолекул яких атоми кремнію розділені ланцюжками з вуглецевих атомів:



г) Поліорганокарбосилоксани - це полімери, в основному ланцюзі макромолекул яких силоксанових групи розділені ланцюжками з вуглецевих атомів:



Класифікація полімерів за структурою макромолекул. Полімери за структурою своїх макромолекул підрозділяються на три класи: лінійні, розгалужені і просторові (сітчасті).

I. Лінійні полімери - це полімери, макромолекули яких представляють собою довгі ланцюги лінійної структури, тобто ланцюга з дуже високим ступенем асиметрії. Якщо мономерна ланка позначити буквою –А-, то лінійний полімер можна представити у вигляді ланцюга:



Схематично структуру макромолекул лінійних полімерів зображують наступним чином (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схематичне зображення лінійних полімерів

II. Розгалужені полімери — це полімери, макромолекули яких представляють собою довгі ланцюги з бічними відгалуженнями, довжина і число яких можуть змінюватися в дуже широких межах. Вони утворюються як в реакціях полімеризації, так і поліконденсації. Число бічних відгалужень, їх взаємне розташування, відношення довжини основного ланцюга до довжини бічних

ланцюгів справляють істотний вплив на властивості полімеру. Існують різні типи розгалужених полімерів (рис. 1.2-1.6).



Рис. 1.2. Схематичне зображення розгалужених полімерів з короткими бічними ланцюгами



Рис. 1.3. Схематичне зображення розгалужених полімерів з довгими бічними ланцюгами

У таких полімерах довжина основного ланцюга соізмерма з довжинами бічних ланцюгів.



Рис. 1.4. Схематичне зображення розгалужених зіркоподібних полімерів

У таких полімерах з одного вузла розгалуження виходять не скільки відгалужень, надаючи макромолекулі форму зірки.



Рис. 1.5. Схематичне зображення розгалужених гребнеоб-різних полімерів

У таких полімерах до вузлів розгалуження основного ланцюга приєднуються по одній гілці довгими бічними ланцюгами

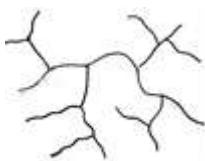


Рис. 1.6. Схематичне зображення розгалужених статистичних («дерезовидних») полімерів

У «деревоподібних» полімерах бічні гілки багаторазово розгалужуються.

Виникнення бічних відгалужень у основному ланцюзі пояснюється появою вільних валентностей. Як правило, з підвищенням температури полімеризації розгалуженість макромолекулярних ланцюгів збільшується.

Полімери з розгалуженою структурою менш розчинні і менш еластичні, ніж полімери з лінійною структурою; володіють більшою твердістю.

III. Просторові (зшиті) полімери - це полімери, які побудовані з довгих лінійних ланцюгів, з'єднаних між собою поперечними хімічними зв'язками різної природи.

Поперечні хімічні зв'язки можуть формуватися як при синтезі полімеру, так і при хімічній обробці заздалегідь синтезованого лінійного полімеру.

Залежно від методу синтезу зшитих полімерів і обраних умов поперечні зв'язки можуть мати різну довжину і частоту. При досить великому числі поперечних зшивок утворюється сітчастий (тривимірний) полімер. Для тривимірних полімерів поняття лінійна молекула втрачає сенс, оскільки в них лінійні макромолекули пов'язані між собою у всіх напрямках, утворюючи одну гігантську молекулу (рис. 1.7).

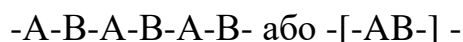


Рис. 1.7. Схематичне зображення сітчастого полімеру

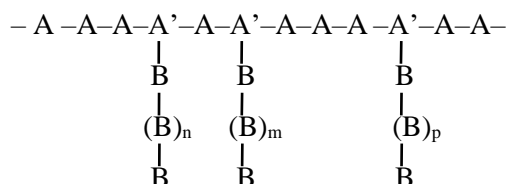
Полімери з сітчастою структурою є надзвичайно твердими і міцними речовинами. Вони не розчиняються ні в яких розчинниках.

Якщо основна ланцюг макромолекул складається з мономерних ланок тільки одного типу, то такий полімер називається гомополімерами. Якщо ж основна ланцюг полімеру складається з двох і більше різних мономерних ланок, то він називається кополімером. Всі кополімери діляться на три основних типи: регулярні, щеплені в блоккополімери.

Регулярні кополімери — це полімери, в основному ланцюзі макромолекул яких мономерні ланки розташовані з регулярною послідовністю:

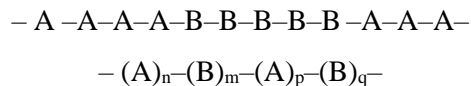


Щеплені кополімери - це полімери, основна ланцюг макромолекул яких складається з ланок мономера одного типу, до якої щеплені блоки у вигляді великих бічних відгалужень з ланок мономера іншого типу:



Методом послідовної щеплення до бічних ланцюгах з ланок –В- отримують багаторазово щеплені кополімери.

Блоккополімери — це полімери, основна ланцюг макромолекул яких складається з послідовно розташованих великих блоків, кожен з яких побудований з мономірних ланок одного типу:



1.3. Специфічні методи полімеризації, реакції під дією ультразвуку

Ефективність впливу ультразвуку на речовину і різні фізико-хімічні процеси в полі його дії, обумовлені природою самих акустичних коливань [36,37]. Розповсюдження цих коливань являє собою хвильовий процес. Акустичні коливання в залежності від частоти поділяються на три діапазони: інфразвуки (0-20 Гц), звуки, які чує людина (20-20 $\cdot 10^4$ Гц) і ультразвуки (20 $\cdot 10^4$ Гц і більше).

Для ультразвукових коливань характерна можливість фокусування звуку і одержання ультразвукових коливань високої інтенсивності, що знайшло велике практичне застосування [38,39].

Ультразвукові хвилі розповсюджуються в газоподібному, рідкому і твердому середовищах. Процес розповсюдження ультразвукових хвиль є адіабатичним. Швидкість звукових хвиль пов'язана з довжиною хвилі і частотою наступним чином:

$$C = \lambda f,$$

де λ - довжина хвилі; f - частота коливань.

Швидкість коливань при однаковій частоті в різних рідких середовищах різна і залежить від хімічного складу озвучуваного середовища [36]. Розповсюдження звукової хвилі пов'язано з перенесенням енергії.

Кількість енергії, що переноситься звуковою хвилею в одиницю часу через поверхню в 1 см^2 , перпендикулярну до напрямку розповсюдження хвилі, називають інтенсивністю чи силою звуку. Діапазон інтенсивностей ультразвукових коливань сучасної ультразвукової апаратури знаходиться в межах від десятих долей до десятків ват на 1 см^2 . Значення, що перевищують 10 Вт/см^2 відносяться до області високих інтенсивностей. Ефективність впливу ультразвукових коливань на протікання багатьох фізико-хімічних процесів залежить головним чином від інтенсивності ультразвуку [37].

Ультразвукові коливання середньої і високої інтенсивності при розповсюдженні в рідкому середовищі викликають ряд специфічних ефектів, які широко використовуються для інтенсифікації різноманітних технологічних процесів [39]. До числа основних ефектів відносяться ультразвукова кавітація, збудження люмінісценції, ініціювання хімічних реакцій і т. д.

Кавітація відіграє важливу роль в звукових і звукохімічних процесах, які протікають в рідкій фазі [36,37,40,41]. Розповсюдження акустичних коливань характеризується послідовним стисненням і розрідженням середовища внаслідок перепаду тиску, який досягає великого значення при інтенсивних коливаннях [42].

Основна особливість кавітації - процеси утворення порожнин в рідині під дією достатньо великих розривних напружень. Ці порожнини заповнюються

парами рідини, розчиненими в ній газами і миттєво захоплюються в фазі стиснення, створюючи тиск в декілька тисяч атмосфер, що призводить до розриву хімічних зв'язків.

Виникненню кавітації сприяють газові зародки та домішки твердих речовин, що знаходяться в озвучуваній рідині. Поблизу газових зародків сили притягання сильно послаблені. При дегазації рідин кількість зародків мінімальна, і кавітація в такому випадку виникає при більш високих інтенсивностях [36,40].

Таким чином, фізична суть дії ультразвукових коливань зводиться до утворення в досліджуваних системах кавітаційних порожнин, розрив яких призводить до розвитку великих тисків і температур, які є джерелом інтенсифікації фізико-хімічних процесів.

Високі тиск і температура, які виникають в кавітаційній порожнині, очевидно, обумовлюють виникнення в ній електричних зарядів, ультразвукової люмінесценції і багатих енергією іонізованих молекул, атомів і вільних радикалів [37,43]. Інакше кажучи, кавітаційна порожнина - це місце утворення продуктів з дуже високою реакційною здатністю і, очевидно, місце ініціювання різноманітних хімічних реакцій.

Ультразвукове ініціювання реакцій полімеризації та деполімеризації в рідкій фазі. У полі ультразвукових коливань протікають хімічні процеси окиснення і відновлення, синтезу, полімеризації і деструкції, внутрімолекулярні перегрупування [36-44]. Ці процеси ініціюються кавітаційними явищами, що виникають в системі при проходженні інтенсивних ультразвукових коливань. Хімічна дія ультразвукових хвиль на макромолекули встановлена рядом дослідників. Дія проявляється переважно процесом деполімеризації чи полімеризації речовини.

При тривалому опроміненні розчинів макромолекул ультразвуковими хвилями, як правило, спостерігається незворотнє зниження в'язкості цих розчинів [45]. Вивчали вплив ультразвукових хвиль на розведені розчини полівінілацетату, поліакрилового ефіру і нітроцелюлози в органічних

розчинниках. При цьому в'язкість озвучуваних розчинів залишалась низькою навіть тоді, коли розчинник був обережно видалений нагріванням, а осад знову розчинений [46,47].

Стійке зниження в'язкості озвучуваних розчинів макромолекул встановлено і при умовах, що виключають процес окиснення та явище кавітації.

В роботі [48] досліджували поведінку гідролізованого поліакриламід у УЗ полі. Автори спостерігали процеси деструкції, котрі супроводжуються розривом скелетних зв'язків С-С в молекулі полімеру. Для більших часів експозиції ($t > 300\text{с}$) продукти деструкції являють собою вже не полімерні, а олігомерні системи.

При дуже високих ступенях полімеризації зменшується швидкість деполімеризації озвучуваного полімеру. Особливо швидкість деполімеризації зменшується при великих концентраціях макромолекул і високій в'язкості досліджуваного розчину. В гелях деполімеризуючий ефект не проявляється зовсім [49].

Ультразвукова деполімеризація може бути викликана появою пульсуючих кавітаційних бульбашок в озвучуваній рідині. Поблизу цих бульбашок в рідині виникають градієнти швидкостей, які обумовлюють розриви макромолекул.

Кавітаційні явища є майже єдиним джерелом механічних сил, які викликають своєрідну деградацію озвучуваних макромолекул. В дегазованій рідині, в якій кавітація утруднена, не спостерігається зниження молекулярної маси озвучених полімерів [50,51].

Деполімеризація макромолекул в полі ультразвукових хвиль не пов'язана з окисними явищами, які мають місце в озвучуваному (в присутності кисню) водному середовищі. Деполімеризація оксиметилцелюлози в воді відбувається незалежно від того, яким газом був насичений озвучуваний розчин, повітрям чи гелієм [50].

Деякі гази (N_2 , O_2 , H_2 , CH_4) посилюють ультразвукову деполімеризацію полістиролу в бензолі, а NH_3 , CO_2 , і SO_2 , навпаки, відіграють роль інгібіторів процесу [52].

У роботі [53] за зменшенням відносної в'язкості та виділенням I_2 вивчали вплив ультразвуку з частотою 1 МГц та потужністю до 100 Вт на деструкцію макроланцюгів поліакриламід у водному розчині. Відношення швидкостей двох процесів залежить від енергії опромінення. При високих потужностях опромінення спостерігається утворення бульбашок, в зоні яких під впливом компресійних сил зсуву прискорюється деструкція макромолекул, а швидкість окиснення знижується. Перевага деструкції перед окисненням зберігається і при опроміненні розчинів серійним генератором УЗ з частотою 20 кГц. Вважають, що диспергування полімеру в цих умовах протікає практично без окиснення.

При озвученні полімерів в присутності кисню тільки незначна частина утворених радикалів зв'язується з йодом. Це означає, що С-радикали легше вступають в реакцію з киснем, ніж з йодом.

Утворення радикальних іонів спостерігається [54], коли в склад полімерної молекули входять відносно неміцні іонні зв'язки:



Довголанцюгові радикали переважно виникають тоді, коли полімерні ланцюги містять лише ковалентні зв'язки:



Якщо при дії ультразвукових хвиль молекули розриваються з утворенням іонів, то в певних розчинниках ці іони знаходяться на близькій відстані один від одного, що сприяє процесу диспропорціонування з виникненням стабільних довголанцюгових залишків макромолекул. Це відбувається, якщо в розчині відсутні речовини, здатні дезактивувати утворені довголанцюгові радикали. При відсутності таких речовин (O_2 , I_2 і т. д.) виникаючі радикали можуть також рекомбінувати один з одним.

В розчинах макромолекул, що озвучуються, утворюється (при певних умовах) різноманітні комбінації ланцюгових радикалів, які виникають під дією ультразвукових хвиль. Така комбінація радикалів може призвести до синтезу (полімеризації) нових макромолекул. Явище комбінації високомолекулярних

радикалів, як правило, супроводжується процесом кополімеризації. Такі процеси відбуваються при озвучуванні суміші полімерів.

Вплив ультразвуку на процес полімеризації проявляється в двох основних напрямках: прискорююча дія звуку на процес полімеризації та його безпосереднє ініціювання синтетичних реакцій в тому чи іншому середовищі.

Відомо, що ультразвук дозволяє проводити дуже ефективно змішування хімічних реагентів, а в ряді випадків створює своєрідні хімічні ефекти і навіть може змінювати механізми реакцій. В роботі [55] представлені деякі результати впливу ультразвуку на гетерогенну ціглер-наттівську полімеризацію стиролу. Обробка ультразвуком в ході полімеризації забезпечує більш високі виходи полімеру, причому цей вплив більш проявляється при понижених температурах. При обробці ультразвуком нерозчинний продукт не утворюється, а розчинний має більш вузький молекулярномасовий розподіл.

Раніше авторами було показано, що зміна параметрів ультразвуку (частота, потужність) дозволяють контролювати молекулярні маси полімерів. Цей факт є особливо важливим для ціглернаттівських полімеризаційних процесів, оскільки відомі на сьогодні методи малоефективні в цьому відношенні.

В роботі [56] представлені результати досліджень з ініціювання полімеризації ультразвуком (частота 22 кГц). В зоні кавітації в середовищі мономеру виникають вільні радикали, які ініціюють ріст ланцюга. Синтезовані полімери стиролу, метилметакрилату і бутилакрилату та їх кополімери, котрі відрізняються від одержаних звичайними методами полімерів нижчими молекулярними масами і меншою полідисперсністю. Вважають, що при контрольованому проведенні процесу можуть бути одержані полімери з точно визначеними структурою і властивостями.

Аналогічні результати одержані при полімеризації в ультразвуковому полі високої інтенсивності стиролу та метилметакрилату [57].

В роботі [58] вивчена емульсійна полімеризація метилметакрилату ініційована ультразвуком при кімнатній температурі в присутності емульгатора лаурилсульфату. Встановлено, що вихід ПММА в емульсійній полімеризації

вище, ніж при полімеризації в масі під дією УЗ. Авторами вивчений [59] вплив умов на швидкість утворення радикалів в емульсійній полімеризації ММА під дією УЗ. Встановлено, що загальна швидкість полімеризації пропорційна швидкості утворення радикалів, а молекулярна маса поліметилметилметакрилату зменшується з ростом швидкості утворення радикалів. В роботі [60] вивчена радикальна полімеризація метакриламиду під дією УЗ, ініційована пероксомоносульфатом у воді при 50 °С.

Відомі також дослідження комплексного впливу факторів на процес полімеризації. Так, у роботі [61] полімеризували диетилєнєлієольдиметакрилат у вигляді 5-20% -го розчину в етилацетаті при комбінованому впливі ©-променів та УЗ протягом 10-90 хв.

Думку про те, що процеси полімеризації в полі ультразвукових хвиль виникають в результаті появи вільних радикалів, розвивають багато дослідників. Так, ультразвукова полімеризація стиролу в присутності полістиролу обумовлена тим, що в озвучуваному розчині виникають велиєоланцьєові радикали - продукти розщєплення молекул полістиролу [62,63]. Багато дослідників вивчали процес полімеризації стиролу та інших мономерів в ультразвуковому полі в присутності різних ініціаторів [62-64]. Автори показують, що швидкість утворення полімеру під дією ультразвукових хвиль зростає.

Реакції полімеризації під дією ультразвукових хвиль піддається також акрилонітрил у водному середовищі, насиченому азотом (тривалість озвучування 48 год., інтенсивність ультразвуку 8 Вт/см² [65]. Відомо, що полімеризація акрилонітрилу активується пероксидними сполуками. Але вільні радикали, які утворюються з мономеру при дії ультразвукових хвиль, не є єдиною причиною реакції полімеризації акрилонітрилу. Тут присутній автокаталітичний ефект (виникаючі макромолекули поліакрилонітрилу під дією ультраакустичних коливань деполімеризуються з утворенням ланцьєових радикалів велиєкої довжини, здатних до утворення полімерного ланцьєога). Але, якщо в системі присутній О₂, то він блокує ненасичені кінцеві групи ланцьєових

радикалів і є інгібітором реакції полімеризації акрилонітрилу. Інгібуюча дія кисню, можливо, посилюється в водному середовищі, внаслідок його активації в кавітаційній порожнині [43,65].

Швидкість полімеризації акриламиду в воді, насиченій аргоном, залежить від тривалості ультразвукового імпульсу чи від модульованої частоти ультразвукових коливань. Було показано, що ступінь полімеризації знижується при зменшенні тривалості ультразвукового імпульсу. Зі зменшенням тривалості імпульсу кавітація утруднюється. За даними роботи [66] швидкість і ступінь полімеризації залежать від природи газу, яким насичується досліджуваний водний розчин. В присутності азоту полімеризація акриламиду протікає під дією ультразвукових хвиль майже без індукційного періоду. В атмосфері аргону та водню спостерігалась висока швидкість полімеризації акриламиду в озвучуваному середовищі. Уповільнюють процес ультразвукової полімеризації кисень і гідрокінон, які блокують виникаючі радикали.

В озвучуваному водному середовищі полімеризується і метакрилова кислота [67]. Ефект полімеризації залежить також від природи присутнього у воді газу. Так, за 15 хв. обробки ультразвуком метакрилової кислоти в присутності повітря полімеризується 1,8% мономеру, в присутності азоту — 10,7%, а в розчині, звільненому від газів процес полімеризації не відбувається зовсім.

Ультразвукові хвилі прискорюють емульсійну полімеризацію [63,64,68]. Прискорення емульсійної полімеризації в полі ультразвукових хвиль спостерігали [68] при одержанні кополімерів бутадієну. Прискорення емульсійної полімеризації не залежить від застосовуваного діапазону частоти ультразвукових хвиль (15 і 500 кГц). Що стосується інтенсивності ультразвукових коливань, то вона повинна перевищувати певну величину (0,03 Вт/см²) для того, щоб проявився ефект прискорення реакції.

Збільшення швидкості емульсійної полімеризації обумовлено зменшенням індукційного періоду реакції, тобто періоду накопичення активних молекул. Зменшення індукційного періоду пояснюють [62,63] тим, що під дією

ультразвукових хвиль проходить швидке видалення з реакційної суміші вільного кисню, який блокує радикали, що утворюються.

Полімеризація мономеру в масі при умові відсутності полімеру в полі ультразвукових хвиль не спостерігається [63]. Зафіксована полімеризація озвучених (інтенсивність ультразвуку 7-48 Вт/см², частота коливань - 1500 кГц) розчинів поліметилметакрилату в стиролі і поліметилметакрилату в акрилонітрилі [69]. Полімеризація ПММА в акрилонітрилі проходить з утворенням прищепленого кополімеру.

Уявлення про те, що утворення блок-кополімерів в полі ультразвукових хвиль здійснюється тільки шляхом комбінації полімерних радикалів, не пояснюють ряду експериментальних фактів [70].

Насправді, при ультразвуковій деструкції проходить руйнування обмеженого числа зв'язків в макромолекулі. Великого значення тут набуває "ініційована макрорадикалами деструкція полімерних ланцюгів". Разом з тим, озвучений розчин містить велику кількість так званих "нерадикальних" полімерних ланцюгів, деструкція яких ініціюється макрорадикалами. Реакція ініційованої деструкції може супроводжуватись утворенням блок-кополімерів і виникненням нових макрорадикалів, що вказує на можливий ланцюговий характер цієї реакції [54,63].

Процес блок-кополімеризації протікає за ланцюговим механізмом і тоді, коли деструкція полімеру здійснюється в присутності активного мономеру. Тоді відбувається полімеризація мономеру, ініційована макрорадикалами. В присутності води значну роль в цьому процесі відіграють ОН-радикали, які обумовлюють не тільки виникнення реакцій полімеризації, але й ряд інших хімічних процесів [43,44].

Отже, ультразвукові хвилі здатні ініціювати та прискорювати різноманітні хімічні реакції, викликають внутрімолекулярні перегрупування, розрив хімічних зв'язків в молекулах, а також значно прискорюють процеси деполімеризації та полімеризації.

В сучасній хімії ВМС інтенсивно розвивається новий напрям модифікації та синтезу полімерів шляхом полімеризації мономерів у присутності полімерних матриць. Однією із складових цього напрямку є полімеризація вінільних мономерів на гомогенних полімерних матрицях. Найбільшого використання такий напрямок досяг при одержанні кополімерів полівінілпіролідону із спеціальними властивостями, які запропоновані, зокрема, для використання в медицині, біохімії, електроніці, хроматографії та ін. Перспективними серед таких матеріалів є композиції на основі полімер-мономерних полівінілпіролідон-2-ОЕМА композицій. Такі полімери характеризуються підвищеною гідрофільністю та набряканням у воді, високою проникністю, покращеними фізико-механічними властивостями. Окрім того, введення ПВП у мономерні композиції активує процес полімеризації, внаслідок виникнення матричного ефекту, за рахунок комплексоутворення ОЕМА з ПВП [30,31]. Разом з тим, треба зауважити, що синтез таких полімерів, як правило, проводиться традиційними методами з використанням низькомолекулярних радикальних ініціаторів.

Нові технологічні рішення можуть бути досягнуті лише при використанні нетрадиційних умов впливу на процес полімероутворення у вищезгаданих композиціях та на протікання елементарних стадій, що складають основу синтезу полімерів. До таких умов можна віднести магнітне поле та ультразвук, які мають складний вплив. Однак, на теперішній час, процес полімероутворення в таких системах фактично не досліджений, результати досліджень, в основному, носять емпіричний характер - для окремих прикладів полімерних матриць чи акрилатних мономерів.

Останніми дослідженнями встановлена можливість інтенсифікації процесу полімеризації під дією таких нетрадиційних енергетичних полів як ультразвукового опромінення та магнітного поля. Зовнішні енергетичні поля, залежно від їх природи, здатні по-різному впливати як на сам процес полімероутворення, так і на окремі його стадії, чи вихідні продукти синтезу. В основному їх вплив проявляється у тому, що макромолекули можуть орієнтуватись чи дезорієнтуватись у зовнішньому силовому полі. Так вплив

ультразвукового поля здатен викликати дезорієнтацію макромолекул, їх руйнування, гомогенізацію розчину полімеру, а також ініціювати процес полімеризації мономеру. Хоча як сам процес, так і його механізм мало вивчений, але зустрічаються відомості про його застосування при різних методах полімеризації.

Цікавим є вивчення впливу МП на процес полімероутворення і структуру та властивості одержаних полімерів. Згадки про вплив МП на орієнтацію макромолекул та на процес їх структурування зустрічаються в літературі давно, але досить часто результати досліджень не вдається відтворити, або ж спостерігається протилежний вплив поля на процеси, що протікають в ньому.

Разом з тим, аналіз літературних джерел дозволяє передбачити можливість керованого впливу МП на ініціювання матричної полімеризації систем ПВП-мономер, в яких очевидні ефекти спряження електронних орбіталей з утворенням π -комплексів. Не можна не зауважити перспективи впливу МП на кінетику полімеризації та надмолекулярну структуру синтезованих кополімерів через орієнтаційні ефекти. Відкриття цих ефектів та встановлення їх закономірностей і є основним завданням роботи.

Метою даної роботи було дослідити основні закономірності полімеризації вінільних мономерів у присутності водорозчинних полімерів під дією стаціонарного ультразвуку з одночасним вивченням структури та властивостей синтезованих кополімерів.

Для досягнення поставленої мети були вирішені наступні завдання:

- дослідження впливу дії зовнішніх енергетичних полів на компоненти реакційної суміші;
- дослідження структури та властивостей кополімерів і встановлення їх взаємозв'язку з умовами синтезу.

1.4. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел показав, що ультразвукові хвилі здатні ініціювати та прискорювати різноманітні хімічні реакції, викликають внутрімолекулярні перегрупування, розрив хімічних зв'язків в молекулах, а також значно прискорюють процеси деполімеризації та полімеризації.

Тому розробка технологічних методи отримання кополімерів на основі метилакрилатов та полівінілпіролідону, отриманих в ультразвуковому полі, відкриває можливість отримання кополімерів з поліпшеними фізико-механічними експлуатаційними характеристиками. Це є важливим напрямком технологічних розробок, оскільки для сучасних полімерних композицій, які застосовуються в авіакосмічних конструкціях, пред'являють жорсткі вимоги щодо експлуатаційних характеристик.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

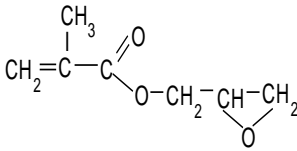
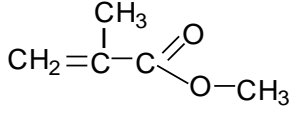
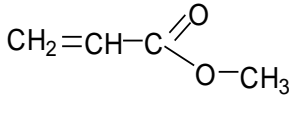
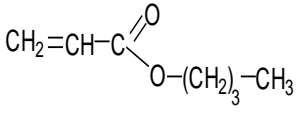
2.1. Вихідні речовини та методи їх очистки

Досліджувані мономері представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Фізико-хімічні властивості вихідних мономерів

Назва	Формула	Фізичні властивості	Очистка
1. 2-Оксиетилен-метакрилат (ОЕМА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \end{array} \end{array}$	$M = 130,$ $\gamma = 1080 \text{ кг/м}^{-3}$ $n_d^{20} = 1,4519$	Перегонка в вакуумі (залишковий тиск $13 \text{ Н} \oplus \text{м}^{-2}$, $T_{\text{кип.}} = 351 \text{ К.}$ (ТУ6-01-2-217-74)

2. Гліцидилмет-акрилат (ГМА)		$M = 142,$ $\gamma = 1082 \text{ кг/м}^{-3}$ $n_d^{20} = 1,4462$	Перегонка в ваку-умі (залишковий тиск $52 \text{ Н} \oplus \text{м}^{-2},$ $T_{\text{кип.}} = 342...343 \text{ К.}$
3. Метилмет-акрилат (ММА)		$M = 100,$ $\gamma = 936 \text{ кг/м}^{-3}$ $n_d^{20} = 1,4150$	Промивання 5%-ним Na_2CO_3 , сушка Na_2SO_4 , цеолітом NaO . Двофазова перегонка (ялинковий дефлегматор, висота 0,6 м; інгібітор-гідрохінон)
4. Метилакрилат (МА)		$M = 86,$ $\gamma = 956 \text{ кг/м}^{-3}$ $n_d^{20} = 1,4040$	Промивання 5%-ним Na_2CO_3 , сушка Na_2SO_4 , цеолітом NaO . Двофазова перегонка (ялинковий дефлегматор, висота 0,6 м; інгібітор-гідрохінон)
5. Бутилакрилат (БА)		$M = 128,$ $\gamma = 899 \text{ кг/м}^{-3}$ $n_d^{20} = 1,4190$	Промивання 5%-ним Na_2CO_3 , сушка Na_2SO_4 , цеолітом NaO . Двофазна перегонка (ялинковий дефлегматор, висота 0,6 м; інгібітор-резинат міді)

6. Стирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$M = 104,$ $\rho = 906 \text{ кг/м}^3$ $n_d^{20} = 1,5469$	Промивання 5%-ним NaHSO_3 , 10%-ним NaOH , H_2O (дист.); сушка CaCl_2 , цеолітом NaO . Перегонка ($P = 40$ мм рт. ст., $T = 333\text{K}$, інгібітор-гідрохінон)
-----------	---	--	---

Пероксид бензоїлу (ПБ) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК) двічі перекристалізовували з етанолу і одержували кристалічні порошки з температурою плавлення відповідно 379...380 К та 375...376 К.

Персульфат калію (ПСК) двічі перекристалізовували з води. Вміст основної речовини - не менше 99 %.

Розчинники очищували за загальноприйнятою методикою [114].

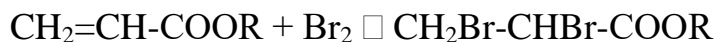
Полівінілпіролідон (ПВП) $MM = 10...300 \oplus 10^3$ використовували високої очистки (МРТУ-42 № 3928-71).

2.2. Методики досліджень

Методика проведення реакцій в ультразвуковому полі. Ультразвукові дослідження проводились на приладі «Ultrazonic disintegrator type UD-20 automatic» (частота 20 кГц). В стакан об'ємом 100мл, який оснащений сорочкою для термостатування, завантажували досліджувану композицію ($V = 40\text{мл}$). Опускали магнітостриктор в стакан з композицією і включали прилад. Необхідну інтенсивність ультразвуку задавали на пульта керування УЗ дезінтегратором.

Методика дослідження кінетики полімеризації. Приготовлені композиції різних складів обробляли ультразвуком згідно методики 2.2.1. Через спеціальний отвір на дні реактора відбирали проби композиції і аналізували їх на вміст залишку мономеру. Аналіз проводили бромід-броматним методом [115].

Метод бромовання. Метод базується на здатності мономеру приєднувати по подвійному зв'язку бром, який виділяється при підкисленні бромід-броматної суміші:



Надлишок броду виділяє при додаванні йодистого калію еквівалентну кількість йоду, що відтитровують розчином тіосульфату натрію:



З приведених реакцій виходить, що на 1 моль мономеру витрачається 2 молі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і, відповідно, 1мл 0.1н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ витрачається на К грамів ефіру:

$$K = \frac{M \cdot 0,1}{2 \cdot 1000}$$

М - молекулярна маса ефіру.

Вміст мономеру Х (в %) обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot K \cdot 10 \cdot 100}{g}$$

де V_1 — об'єм 0.1н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що витрачається на титрування контрольної проби, мл;

V_2 — об'єм 0.1н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що витрачається на титрування робочої проби;

F — поправочний коефіцієнт 0.1н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

K — кількість ефіру, що відповідає 1мл точно 0,1н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г;

q — наважка мономеру, г.

Для проведення досліду використовувались такі реактиви:

- KBr-KBrO₃, 0.1н розчин;
- льодяна оцтова кислота (х.ч.);
- соляна кислота (х.ч.), $\rho = 1.19$;
- йодистий калій (ч.д.а.), 10%-ий розчин;

- тіосульфат натрію, 0.1н розчин.

Методика визначення молекулярної маси полімерів методом віскозиметрії.

Дослідження проводили наступним чином. Визначали в'язкість розчинів полімерів (ПВП, ПВС, ПЕГ) відомої молекулярної маси. Потім ці розчини обробляли ультразвуком протягом певного часу, і знову визначали їх в'язкість. За зміною в'язкості озвученого розчину визначали зміну молекулярної маси полімеру. В основі визначення молекулярної маси полімерів методом віскозиметрії лежить формула:

$$[\eta] = K \cdot M_v^{\zeta},$$

де $[\eta]$ - характеристична в'язкість;

M_v^{ζ} , - середньов'язкісна молекулярна маса;

K і ζ - константи даної системи полімер-розчинник при певній температурі [116].

Для визначення в'язкості розчину полімера вимірюють час витікання t_0 і t розчинника та розчину.

Відносна в'язкість $\eta_{\text{відн}} = t/t_0$.

Питома в'язкість $\eta_{\text{пит}} = (t - t_0)/t_0 = \eta_{\text{відн}} - 1$

Приведена в'язкість $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{пит}}/C$, де C - концентрація розчину.

Характеристична в'язкість - це граничне значення відношення $\eta_{\text{пит}}/C$ при концентрації розчину, яка прямує до нуля. $[\eta]$ визначають шляхом графічної екстраполяції значень $\eta_{\text{пит}}/C$, отриманих для декількох концентрацій, до нульової концентрації.

Методика визначення кількості ПВП, котрий не вступив в реакцію прищепленої полімеризації і розрахунку параметрів прищеплення.

Фотоколориметричні дослідження проводили на фотометрі КФК - 2МП з похибкою $\pm 1\%$ (ТУ 25-06-79).

Метод визначення ПВП оснований на утворенні з кількісним виходом забарвленого комплексу його з йодом [117]. Вимірювання проводили, використовуючи світлофільтр з $\lambda = 590$ нм. Для побудови градууювального

графіку залежності оптичної густини від концентрації ПВП застосовували розчини ПВП в дистильованій воді відомої концентрації. З цією метою застосовували кювети з базовим числом $2 \cdot 10^{-2}$ м. Одну кювету заповнювали розчином, котрий складається з $4 \cdot 10^{-3}$ л розчину ПВП, $4 \cdot 10^{-3}$ л 0,4 М лимонної кислоти та $5 \cdot 10^{-3}$ л розчину реагента, котрий одержують розчиненням $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг I_2 та $4,5 \cdot 10^{-3}$ кг KI в 1 л дистильованої води. Лимонну кислоту додавали для підтримання рН = 2,2, при якому, як відомо, одержуваний комплекс більш стабільний. Другу кювету заповнювали контрольним розчином із всіма реактивами без ПВП. По цій кюветі налаштовували кінець шкали фотометра, що автоматично виключало з результатів вимірювань величину коефіцієнту пропускання кювети та середовища. Після налаштування вимірювали оптичну густину робочого розчину. Час вимірювання - до 10 хв., так як при більш тривалому використанні розчини дещо змінюють свою оптичну густину. Закон Бугера-Ламберта-Бера зберігається в інтервалі вмісту ПВП до 0,1%.

Для визначення ПВП, котрий вступив в реакцію прищеплення з мономером, знаходили кількість незв'язаного ПВП в кополімері. Для цього тонкоподрібнений кополімер в кількості $0,1...0,5 \cdot 10^{-3}$ кг екстрагували в 50 мл хлороформу протягом 48 год. 20 мл екстракту поміщали в ділільну воронку, додавали 20 мл дистильованої води, струшували 10 хвилин та після розділення шарів зливали нижній хлороформний шар. ПВП, котрий не вступив в реакцію прищеплення, повністю переходить у водну фазу. Вимірювали оптичну густину цієї фази згідно вище описаної методики та по градуовальному графіку визначали кількість екстрагованого ПВП. Знаючи кількість ПВП у вихідній композиції та екстракті, розраховували вміст його в кополімері.

Ефективність прищеплення (f) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП (m_1) до загальної кількості ПВП у вихідній композиції (m):

$$f = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%$$

Ступінь прищеплення Р визначали як відношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси полімеру М:

$$P = \frac{m_1}{M} \cdot 100\%$$

Методика визначення ступеню структурування при кополімеризації — структурні параметри сітки. Структурні параметри сітки оцінювали за молекулярною масою відрізків макроланцюга між двома сусідніми вузлами зшивки M_c або за густотою зшивки ρ , які визначають за рівноважним модулем високоеластичності.

Для визначення використовували одержані зразки полімеру у гідратованому стані у формі циліндра діаметром 15 та висотою 10 мм (висоту вимірювали з точністю до 0,05 мм). Зразок полімеру піддавали дії стиску при різних навантаженнях до постійних деформацій. Для кожного навантаження P_i ($i = 1 \dots 7$) знаходили прикладене навантаження стиску f_i (кгс/см²) та рівноважну високоеластичну деформацію Σ_i :

$$\sigma_i = \frac{P_i}{S},$$

$$\varepsilon_i = \frac{h_0 - h_i}{h_0}$$

де S - площа поперечного січення зразка (см²).

На основі отриманих даних будують залежність рівноважної високоеластичної деформації від напруження стиску.

За кутом \angle нахилу прямої $f_i = f(\Sigma_i)$ знаходять рівноважний модуль високоеластичності :

$$E = \operatorname{tg} \angle$$

Молекулярну масу міжвузлового фрагменту полімерної сітки M_c знаходять з наступного рівняння:

$$E = \frac{3 \cdot R \cdot T \cdot \rho}{M_c}$$

де E — рівноважний модуль високоеластичності;

R — газова постійна (84,7 кг·см/град·моль);

T — температура випробувань, °K;

ρ — густина полімеру, кг/см³;

M_c — середня молекулярна маса відрізка ланцюга між вузлами сітки, кг/моль.

Методика визначення сорбції води полімерами. Визначення проводили ваговим методом за зміною маси зразку полімеру у вигляді диску діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м і товщиною $4 \cdot 10^{-4}$ м після витримки у дистильованій воді до рівноважного набрякання.

Водовміст розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

де m_1 — маса гідратованого до рівноважного стану зразка, г;

m_2 — маса висушеного до постійної маси зразка після гідратації, г.

Методика визначення проникності кополімерів. Про кількість продифундованого через полімерну мембрану електроліту судили по даних вимірювань електропровідності розчину. Вимірювання електропровідності здійснювали за допомогою моста змінного струму типу Р5010 з використанням платинових електродів. Попередньо проводили калібрування приладу по водних розчинах електроліту відомих концентрацій і одержували калібрувальний графік залежності опору розчину від концентрації електроліту $R = f(C_{\text{сел}})$. Вимірюючи електропровідність досліджуваного розчину по калібрувальному графіку визначали кількість продифундованого електроліту.

Методика дослідження набрякання полімерів. Визначення коефіцієнта набрякання проводили з використанням зразків у вигляді дисків діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м і товщиною $4 \cdot 10^{-4}$ м. Зразки занурювали у дистильовану воду до рівноважного водовмісту протягом 48 год. Діаметр зразків у сухому і гідратованому стані вимірювали за допомогою катетометра КМ-8. Коефіцієнт набрякання розраховували за формулою:

$$K_{\text{наб}} = \frac{d_{\text{наб}}}{d_{\text{сух}}},$$

де $d_{\text{наб}}$ і $d_{\text{сух}}$ — відповідно діаметри диска в гідратованому та сухому стані.

Методика визначення поверхневої твердості полімеру. Поверхневу твердість

полімеру оцінювали за кінчною точкою текучості, що визначається на консистометрі Хеплера вдавллюванням у зразок сталюого конуса з кутом 53°08' при навантаженні 5 кгс протягом 60 с.

Твердість (F, МПа) розраховували за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot S^2} \cdot 10^{-6},$$

де G — навантаження, кг;

S — глибина проникнення, м.

Методика визначення температури розм'якшення за методом Віка. Суть способу згідно ГОСТ 15065-69 полягає у визначенні температури, при якій наконечник приладу, що має циліндричну форму стандартного січення, вдавллюється в зразок на глибину 1 мм під дією постійного навантаження.

Для випробувань використовували зразки товщиною 5 мм. Випробовування проводили на консистометрі Хеплера при навантаженні на зразок 5 кгс. Зразок встановлювали у приладі таким чином, щоб відшліфована частина наконечника знаходилась в центрі зразка і стикалась з ним. Після цього дають навантаження на зразок і включають нагрів приладу. Температура в термостаті консистометра Хеплера перед випробуванням повинна бути 20±2 °С. У термостаті забезпечується постійне підвищення температури із швидкістю 50 °С за 1 год.

Температура, при якій наконечник приладу вдавллюється в зразок на 1 мм, є показником теплостійкості матеріалу за Віка.

Методика ІЧ-спектроскопічних досліджень. ІЧ-спектри досліджуваних композицій та плівок (ко)полімерів знімали на ІЧ-спектрофотометрі "СПЕКОРД М-80" (фірма Карл Цейс, Йена, Німеччина) в діапазоні частот 4000-400 см⁻¹.

Для проведення ІЧ-спектрального аналізу готували композиції досліджуваних розчинів полімерів та мономерів необхідної концентрації, які потім обробляли ультразвуком протягом заданого часу.

Спектри розчинів прописували в діапазонах: 3100-2800: 1840-1540: 1400-1200 см⁻¹ з часом інтегрування 10 сек. в кюветах з вікнами NaCl або KBr.

Математична обробка спектрів проводилась на комп'ютері IBM.

Методика дериватографічних досліджень. Здійснювали на дериватографі типу «Паулік, Паулік, Ердей», використовуючи зразки полімерів у вигляді тонкоподрібненого порошку. Дослідження проводили на повітрі з однаковою швидкістю нагріву, рівною 5град./хв. Температурний інтервал досліджень 293 - 673 К.

Методика рентгенографічних досліджень. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили за методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2. Джерелом рентгенівських променів була рентгенівська трубка 2БСВ28 з мідним анодом (CuK α - випромінювання) і нікелевим фільтром. Довжина хвилі випромінювання $\lambda = 1,5405$ нм.

Для проведення аналізу дослідні зразки подрібнювались в агатовій ступці до повного проходження через сито №0063. Одержаний порошок переносили в стандартну кювету, яка встановлювалась на гоніометричний пристрій ГУР-5. Для кращого співставлення результатів при проведенні кожної серії експериментів брались однакові наважки порошкоподібних зразків. Для реєстрації рентгенівського випромінювання застосовувався сцинтиляційний лічильник із швидкістю рахунку 400 - 4000 імп/сек. Покази лічильника записувались на діаграмну стрічку, на якій і фіксувалась крива залежності дифракційної картини від кута відбивання. Дифрактограми знімали в інтервалі $2\theta^\circ$ від 6 до 60.

Методика статистичної обробки результатів досліджень. Статистичну обробку результатів досліджень проводили за відповідною методикою [118] в наступній послідовності.

Визначали середнє арифметичне значення вимірів:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n},$$

де: n — кількість вимірів.

Знаходили середньоквадратичну похибку одного виміру, що характеризує розкид всіх вимірів (дисперсію):

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n - 1}.$$

Обраховували найбільш можливу похибку окремих вимірів $\Delta = 3 \cdot \sigma$, якщо $X_i > \Delta$, то повторювали попередні розрахунки без цих значень.

На основі прийнятої довірчої ймовірності P (0,95 - 0,96) визначали критерій Стюдента:

$$t = (P, K); \quad K = n - 1.$$

Знаючи критерій Стюдента, визначали довірчий інтервал експерименту:

$$\sum = \frac{\Delta x}{X} \cdot 100, \%$$

В роботі всі результати наведені на основі середньоарифметичного значення 3-5 вимірів.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Синтез кополімерів на основі метилакрилатів та полівінілпіролідону в ультразвуковому полі

Структура та властивості полімерних матеріалів в значній мірі визначаються умовами полімеризації. При цьому важливо знати кінетику процесу, яка дозволяє направлено вибирати технологічні режими синтезу полімерів.

У зв'язку з цим, нами проведені дослідження кінетики полімеризації в магнітному полі та під дією ультразвуку гомо- та гетерогенних мономер-полімерних систем таких як вінільний мономер - ПВП, які широко застосовуються при одержанні гідрогелів.

Як видно з аналізу літературних даних та результатів науково-дослідних робіт кафедри ХТПП, на даний час відсутні роботи, присвячені дослідженням прищепленої полімеризації вінільних мономерів на ПВП під дією УЗ. У зв'язку з цим, нами були проведені дослідження і встановлені кінетичні параметри процесу, визначений вплив основних факторів на полімеризацію.

Оскільки полімеризацію проводили під дією УЗ, то значний інтерес представляли дослідження його впливу на компоненти реакційної суміші, і, в першу чергу, на полімерні матриці.

Серед різноманітних способів проведення полімеризації досить широко розповсюджений спосіб полімеризації на межі фаз. Тому в даній роботі проводили дослідження таких систем під дією ультразвуку, як активного чинника впливу на величину поверхні розділу фаз і фактора відновлення

поверхні. Разом з тим, як видно з аналізу літератури [24,44], УЗ має активний вплив на міжфазовий масообмін та на активацію системи, яка знаходиться на межі фаз.

Полімеризацію під дією УЗ досліджували з використанням таких мономерів як стирол, метилакрилат і бутилакрилат, які утворюють з водою та водним розчином ПВП межу фаз [44]. На основі проведених експериментів співвідношення фаз розчин ПВП - мономер приймали 7:1. В дослідженнях використовували ПВП з різною молекулярною масою = 300000, 44000, 28000 та 12000. Полімеризацію проводили при інтенсивності опромінення $I = 5 \oplus 10^4$ Вт/м² в умовах кімнатної температури в присутності кисню повітря. Кінетику полімеризації таких систем досліджували хімічним методом згідно методики (2.2.2). Додатково ініціаторів полімеризації не використовували.

Насамперед слід відзначити, що при ультразвуковій обробці всіх досліджуваних композицій спостерігалось утворення стабільних емульсій. Як видно з рис 3.3. всі досліджувані мономери полімеризуються в присутності ПВП під дією УЗ без індукційного періоду, причому швидкість полімеризації зростає в ряду БА < МА < Ст. Для стиролу вихід полімеру перевищує 80% вже через 30 хв. від початку реакції.

Найвища реакційна здатність стиролу з усіх досліджуваних мономерів обумовлена його найвищою гідрофобністю. На основі стиролу утворюються найбільш жорсткі, малорухливі полімерні ланцюги полістиролу та найбільш виразна межа фаз — мономер-вода. До того ж необхідно врахувати, що в найбільш гідрофобних системах ПВП проявляє найвищу адсорбційну активність [33] на межі фаз, котра впливає на сприятливі умови для сольватації мономеру на ланках ПВП з утворенням комплексу з перенесенням заряду. Меншу реакційну здатність бутилакрилату порівняно з метилакрилатом можна пояснити будовою мономеру, а вірніше величиною ефірного залишку. При міжмолекулярній взаємодії ПВП з БА виникають більші стеричні перешкоди для сольватації молекул БА на ПВП і це, очевидно, зменшує активність мономеру через зменшення матричного ефекту.

Для композицій з вмістом ПВП у водній фазі 1%, в яких мономерна фаза розведена розчинником (бензол) при різних співвідношеннях мономер-розчинник отримані кінетичні криві, які дозволили розрахувати швидкості полімеризації процесу наведені у табл. 3.1. Отримані результати підтверджують закономірну залежність швидкості від концентрації мономера.

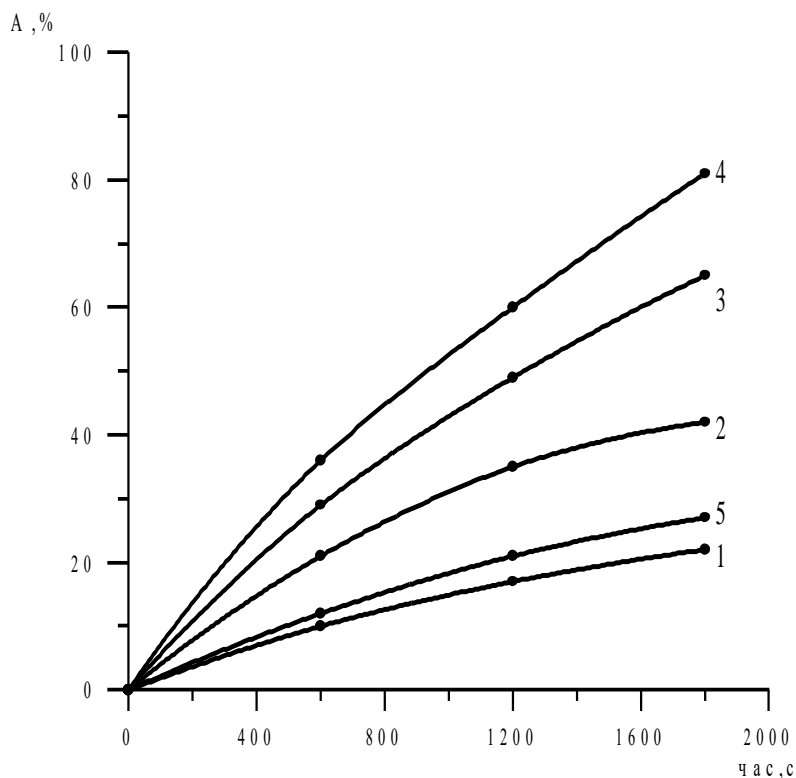


Рис.3.1. Залежність виходу полімеру від природи мономера
($T=293\text{K}$; $I = 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$; C_m , моль/дм³: **1,3,4,5** - 1; **2** - 0,4): **1** — бутилакрилат;
2,3 — метилакрилат; **4,5** — стирол.

Таблиця 3.1.

*Залежність швидкості полімеризації (V) від складу композиції
(мономер - метилакрилат, концентрація полімерної матриці 1%)*

[M], моль/дм ³	ММ _{ПВП} 10 ⁻³	V · 10 ⁴ , моль/(дм ³ ·с)
0,54	28	0,6
0,72	28	1,7
0,82	28	5,5
1,09	28	5,9
1,09	12	9,5
1,09	44	4,1

Як відомо [40,42,43], при перебігу полімеризації в УЗ полі, всередині кавітаційної порожнини зосереджується велика енергія, пов'язана з високими температурами та тиском. При стисненні кавітаційної порожнини ця енергія вивільнюється, і вона здатна призвести до руйнування зв'язків у речовині [56]. В першу чергу руйнується найслабший подвійний π -зв'язок мономеру, що і може ініціювати процес полімеризації стиролу. В даному випадку необхідно також враховувати і наступний фактор. У роботах [40,42,44,130] автори стверджують, що в полі УЗ хвиль, реакції у водних розчинах відбуваються за рахунок розпаду молекул води на вільні радикали Н та ОН, котрі реагують з молекулами розчиненої речовини. При стисненні кавітаційної порожнини в розчин переходять радикали Н, ОН, та гідратовані електрони, утворені в газовій фазі при розпаді молекул Н₂О. Частина цих радикалів здатна рекомбінувати, а частина може ініціювати полімеризацію стиролу.

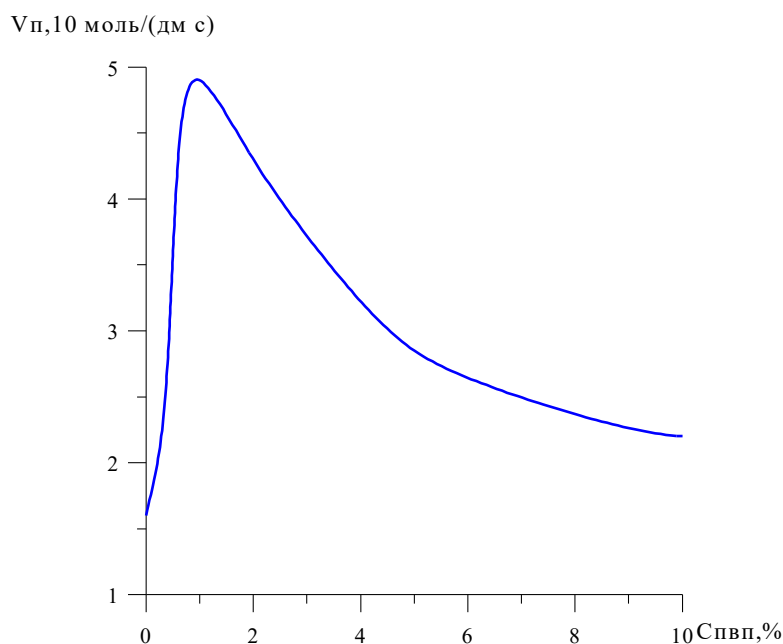


Рис.3.2. Залежність швидкості полімеризації МА від концентрації ПВП

$$T=293\text{K}; C_M=1 \text{ моль/дм}^3; I = 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2; \text{MM}_{\text{ПВП}} = 28000.$$

Введення ПВП у полімеризаційну систему веде до збільшення виходу полімеру, це видно при порівнянні кривих 4 та 5 на рис.3.1. Дослідження впливу концентрації ПВП на кінетику полімеризації метакрилату (рис.3.2) показало, що ПВП впливає на ініціювання та прискорює процес полімероутворення, причому, залежність швидкості полімеризації від вмісту ПВП у водній фазі має виражений екстремальний характер з максимумом при концентрації ПВП 1 мас. %.

Отримані результати добре узгоджуються з попередніми дослідженнями впливу концентрації ПВП у водній фазі на міжфазну полімеризацію вінільних мономерів [121]. Із зростанням вмісту ПВП у композиції, швидкість полімеризації зменшується, так як зростає в'язкість системи і зростає мономолекулярний обрив радикалів. За рахунок введення макрорадикалів ПВП у полімеризаційний ланцюг, зменшується його рухливість, а зі зменшенням рухливості компонентів швидкість полімеризації теж зменшується. Можна передбачити також «розмивання» межі фаз внаслідок зростання кількості гідрофобних ланцюгів у водному розчині.

Найнижча швидкість полімеризації спостерігається при використанні ПВП з найвищою молекулярною масою (300000). Спостерігається чітка залежність - із зростанням молекулярної маси ПВП швидкість процесу зменшується. І знову ж таки, характер отриманих залежностей корелює з дослідженнями міжфазної полімеризації вінільних мономерів у присутності ПВП, які автори пояснюють зростанням в'язкості водних розчинів ПВП, сповільненням дифузії реагентів у зону реакції і зміною енергетичних характеристик межі фаз.

Ефективніший перебіг процесу у гетерогенній системі (в цьому випадку полімеризація відбувається без додаткових ініціаторів процесу) можна пояснити наступним чином. Відомо [43,44,47], що для виникнення кавітації, котра і є причиною інтенсифікації процесів в УЗ полі, необхідна наявність газових зародків у реакційному середовищі. У гомогенній системі маленькі бульбашки під дією сил поверхневого натягу та гідростатичного тиску розчиняються у системі, а великі - спливають на поверхню, тоді як у гетерогенній системі, бульбашки, котрі є зародками кавітації, стабілізуються біля межі фаз. Тому, можна стверджувати, що біля поверхні межі фаз виникають сприятливі умови для утворення додаткових зародків полімеризації.

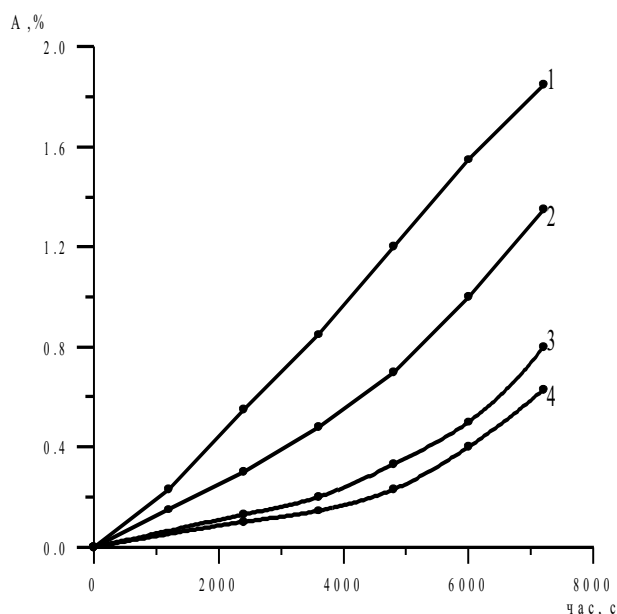


Рис.3.3. Вплив природи розчинника на кінетику полімеризації

Склад композиції: МА : ПВП : Розчинник = 9:1:10, $T = 313\text{ K}$, $H = 31\text{ кА/м}$.

Розчинник: **1** - вода, **2** - ДМСО, **3** - етиленгліколь, **4** – бутанол.

Залежність виходу полімеру від вмісту в полімер-мономерній композиції ініціатора зображена на рис.3.3. Швидкість полімеризації та вихід полімеру, закономірно, зростають із зростанням вмісту ініціатора у композиції.

Разом з тим, необхідно врахувати і той факт, що використання ініціатора у гомогенній реакційній мономер-полімерній системі може призвести до зменшення виходу полімеру за рахунок рекомбінації активних центрів полімеризації на її початкових стадіях [63]. Логічно було би допустити, що радикали - продукти розпаду води можуть і гасити процес полімеризації (при наявності інших активних центрів полімеризації, за рахунок їх рекомбінації), тобто може спостерігатись зворотне явище — розклад води не ініціює, а інгібує процес полімеризації. Але, при використанні ДМСО, як середовища реакції, ми бачимо, що вихід полімеру значно зменшується (рис.3.8, крива 5), що знову ж таки свідчить на користь проведення процесів у водному середовищі та узгоджується з літературними даними.

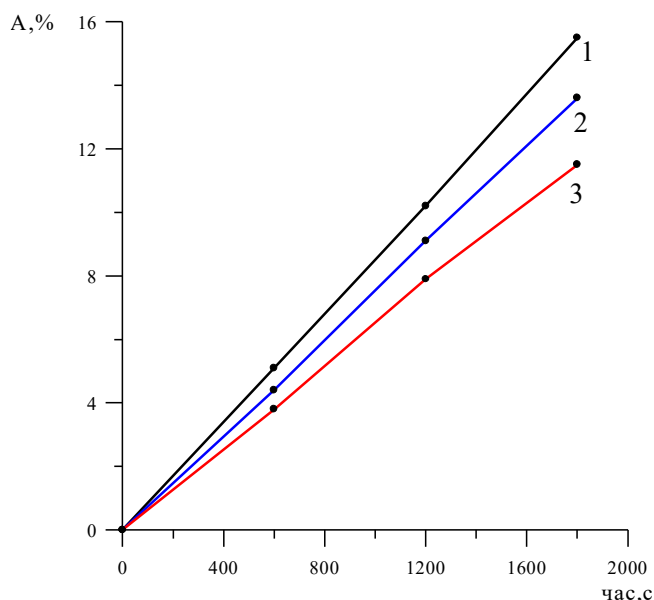


Рис.3.4. Залежність виходу полімеру від концентрації ініціатора (ПК).

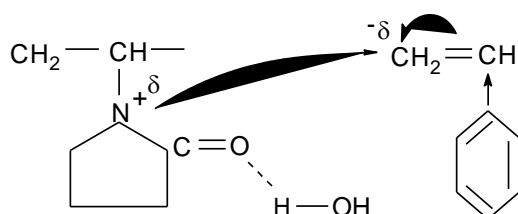
Склад композиції, МА: водн. р-ин ПВП, мас.ч. = 35:5;

[In] (% від маси мономеру): **1** - 1; **2** - 0,5; **3** - 0,3.

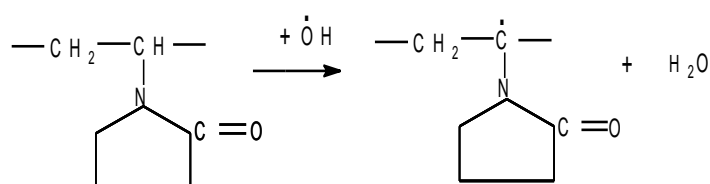
3.2. Дослідження отриманих зразків кополімерів та аналіз експериментальних результатів.

При визначенні можливої схеми перебігу реакції в ультразвуковому полі необхідно врахувати, що тут, очевидно, має місце комплексний вплив ряду факторів, основними з яких є міжмолекулярна взаємодія молекул мономеру і сегментів макромолекул ПВП на межі фаз та диспергуюча дія ультразвуку. Остання може проявити себе як в активуванні компонентів полімеризаційної системи, так і в посиленні міжфазних взаємодій.

При наявності ПВП у реакційній системі спостерігається комплексоутворення з перерозподілом електронної густини реагуючих компонентів.

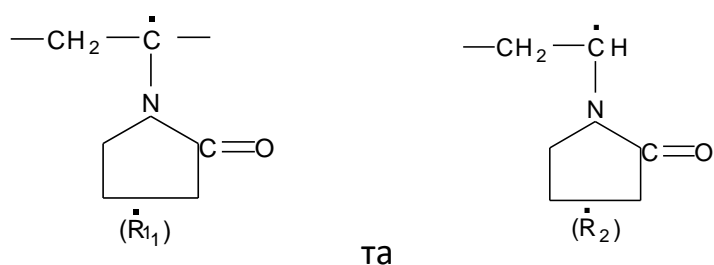


У водному середовищі виникає фізична взаємодія активного мономеру стиролу та ПВП, внаслідок чого мономер здатен сольватуватись на полімерній матриці. Як вже згадувалось вище, за рахунок високих енергій, котрі виникають внаслідок кавітації в УЗ полі, в першу чергу відбувається розрив π -зв'язку мономеру, але необхідно врахувати, що наявність у розчині радикалів $\text{H}\cdot$ та $\text{OH}\cdot$ (продуктів розпаду води) може призвести до відщеплення третинного атому водню в молекулі ПВП. Утворені радикали можуть рекомбінувати з ростучими ланцюгами або ініціювати ріст нового ланцюга, і це буде сприяти утворенню прищепленого кополімеру:

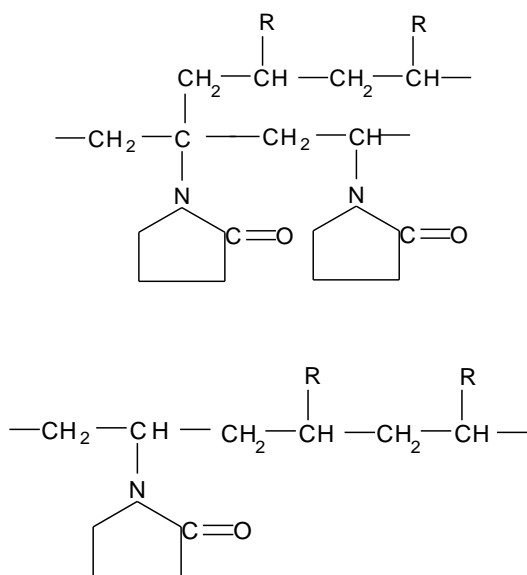


Таким чином, проведені дослідження дозволяють стверджувати, що ультразвукові хвилі, а вірніше кавітація, котра і визначає вплив ультразвуку на компоненти реакційної суміші та перебіг самої реакції, не тільки прискорюють, а й безпосередньо виступають ініціюючим фактором у процесі полімеризації вінільних мономерів у присутності ПВП, як у гетерогенній так і гомогенній системі.

Разом з ініціюванням гомополімеризації під дією УЗ, внаслідок процесів, котрі виникають під дією енергії кавітації, що вивільнюється в ультразвуковому полі, та виникненням КПЗ, в полімеризаційній системі можливе утворення макрорадикалів двох типів:



і отримання прищеплених та блоккополімерів наступної будови:



Таким чином, аналіз одержаних результатів дозволяє стверджувати, що полімеризація вінільних мономерів в ультразвуковому полі протікає за радикальним механізмом. В результаті такої полімеризації вдається досягти значного ступеня перетворення за відносно невеликий час, при тому, що полімеризація відбувається на повітрі, а у випадку гетерогенної полімеризації і без використання традиційних ініціаторів процесу.

Згідно запропонованої схеми полімеризації під дією ультразвуку можливе утворення прищеплених кополімерів ПВП. Для підтвердження наявності останнього у кополімері, були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження ПВП та кополімеру, отриманого полімеризацією стиролу в присутності ПВП (співвідношення компонентів водний розчин ПВП:МА = 35:5).

Як відомо [123], ІЧ-спектри ПВП характеризуються інтенсивними смугами поглинання в області 650, 1275, 1320, 1415 та 1480 cm^{-1} , що ми і можемо спостерігати на рис. 3.3.

Аналіз представленого ІЧ-спектру кополімеру (рис.3.11) показує, що в спектрі останнього проявляються характерні смуги поглинання ПВП в області 650, 1275, 1415, 1480 cm^{-1} . Це свідчить про наявність у кополімері ланок ПВП. Смуги поглинання, характерні для МА також проявляються в спектрі кополімеру. Перш за все це смуги в області 1490 та 1600 cm^{-1} , котрі відповідають коливанням бензольного кільця. Наявність інтенсивних смуг поглинання на ІЧ-спектрах кополімерів характерних як для ПВП, так і для МА свідчить про протікання прищепленої кополімеризації. Необхідно відзначити, що на ІЧ-спектрі кополімеру спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області 1460-1470 cm^{-1} , яка відповідає за смугу поглинання коливання зв'язку $-\text{CH}_2-$, котрий є присутній як у макромолекулах ПВП, та МА, так і у макромолекулах кополімеру.

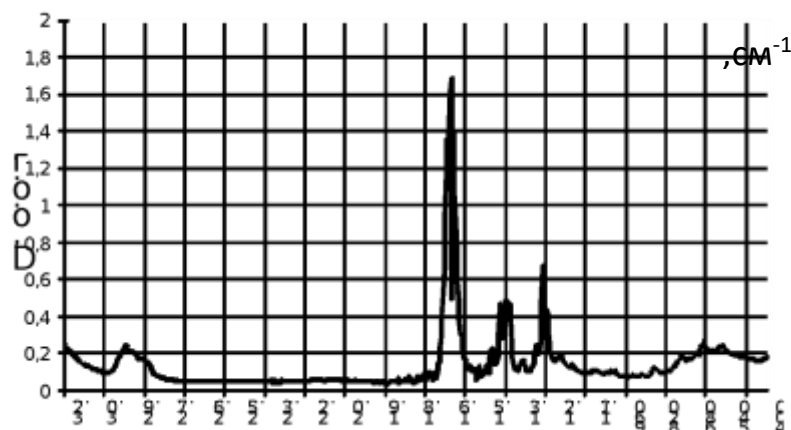


Рис.3.5. ІЧ-спектр полівінілпіролідону.

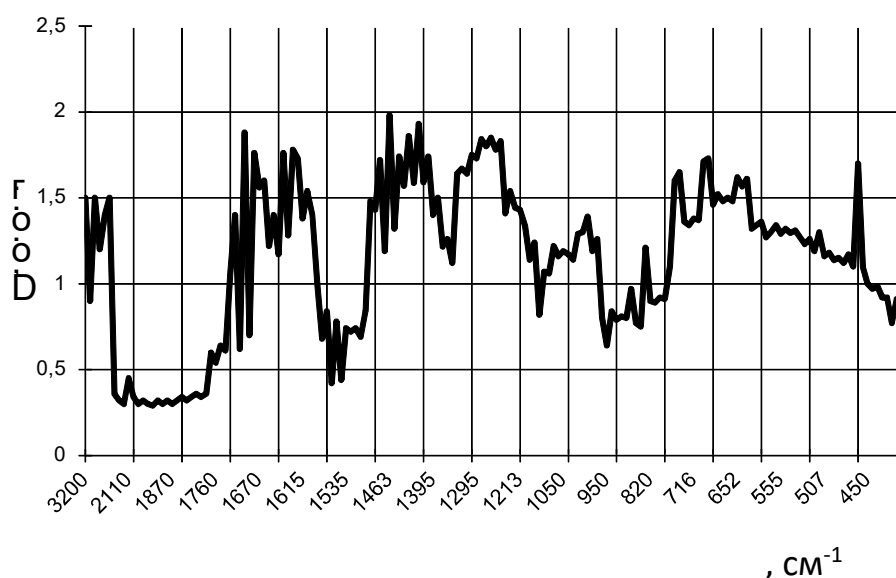


Рис.3.6. ІЧ-спектр синтезованого кополімеру.

На основі синтезованих емульсій кополімерів були одержані плівки. Плівки отримували методом поливу емульсій на скляну підкладку з подальшим випаровуванням розчинника. Визначений температурний інтервал їх розм'якшення, який знаходиться в межах 180-210 °С та розчинність синтезованих плівок у різних розчинниках.

Аналіз розчинності кополімерів свідчить про відсутність структурованої фракції. Отже під час полімеризації стиролу під дією ультразвуку в присутності ПВП утворюється кополімер розгалуженої будови, доля полістирольних

ланцюгів в макромолекулах котрих значно переважає долю ПВП, який не розчинний в бензолі чи толуолі.

Фізико-механічні властивості. Властивості синтезованих кополімерів можуть змінюватись, насамперед, в залежності від їх складу. Оскільки полімерний матеріал на основі ОЕМА-ПВП композицій знайшов широке застосування для виготовлення м'яких контактних лінз, які виготовляються методом виточування з поверхневим поліруванням, то з досліджуваних властивостей нами були вибрані поверхнева твердість та теплостійкість, котрі визначають придатність матеріалу до механічної обробки.

Твердість зразків полімеру визначали на консистометрі Хеплера згідно методики 3.2.

Як видно з одержаних результатів із зростанням вмісту ПВП твердість зразків зростає (табл.3.2). Очевидно, що при збільшенні ПВП у композиції зростає кількість зшивок у полімері - як хімічних, так і фізичних (останні здатні зникати при набряканні у воді), а отже зростає і густина сітки та знижується кінетична рухливість між вузлами сітки, внаслідок чого підвищуються твердість та теплостійкість зразків полімеру.

Хоча для полімерів, синтезованих у УП, густина сітки, утвореної хімічними вузлами зшивки, є меншою, що мало би привести до зменшення твердості та теплостійкості полімерів, ми спостерігаємо зростання цих показників. Подібне явище можна пояснити тим, що у УП, очевидно, формується полімер із вищою упорядкованістю у пакуванні ланцюга, що веде до меншої дефектності структури, тобто можна передбачити формування більш упорядкованої структури з більшою густиною сітки саме за рахунок зростання фізичних вузлів зшивки при синтезі полімерів у УП. Ця думка підтверджується результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, якими визначено, що полімери, одержані в УП, мають більш упорядковану структуру, наближену до кристалічної.

Фізико-механічні властивості кополімерів, синтезованих у УП

Співвідношення компонентів МА : ПВП, мас.ч.	Твердість кополімеру F, МПа	Теплостійкість по Віка Тв, К
10:0	200 278	357 378
9,5::0,5	210 231	362 368
9:1	231 258	365 377
8,5:1,5	245 267	368 381
8:2	288 333	369 383
7:3	296 340	372 385

Як видно з одержаних результатів, синтезовані у УП кополімери характеризуються підвищеними поверхневою твердістю та теплостійкістю у порівнянні із аналогічними характеристиками термоотверджених зразків, а це підтверджує придатність їх для виготовлення виробів механічним способом (лезвийною обробкою та шліфуванням).

3.3. Висновки до розділу 3

Беручи до уваги вищерозглянуті результати експериментів, необхідно відзначити, що в ультразвуковому полі вдається досягти високого виходу полімеру при невеликій тривалості процесу та за умов відсутності ініціатора. Всі ці фактори свідчать про ефективність проведення гетерогенної полімеризації в ультразвуковому полі.

РОЗДІЛ 4

4.1. ОХОРОНА ПРАЦІ

Дослідження було проведено у виробничій лабораторії інституту хімії високомолекулярних сполук. В процесі виконання роботи мали місце шкідливі та небезпечні фактори.

Працівнику необхідно мати певні знання про небезпечні умови праці на робочому місці, щоб запобігти потенційній небезпеці можливих аварій та нещасних випадків. Саме тому виникла необхідність розробки заходів з охорони праці [39-48].

Експериментальна частина була виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щоб забезпечити безпечні умови праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

Всі рішення, які були прийняті в даній роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

4.1. Аналіз умов праці

4.1.1. Організація робочого місця

Дослідження для отримання гумової суміші проводилось в приміщенні, де розміщено такі обладнання: сушильний шкаф, 2 валки.

Приміщення має розміри 20 м^2 . Висота – 3 м, а отже об'єм приміщення – 60 м^3 . Кількість робочих місць має бути не менше двох. Згідно норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше $4,5 \text{ м}^2$, а об'єм – не менше 15 м^3 . Площа, відведена для одного працівника в цій кімнаті складає 10 м^2 та 30 м^3 .

Згідно нормативних значень площі та об'єму, що приходяться на одного працівника становлять $7,5 \text{ м}^2$ та 24 м^3 , отже робоче приміщення задовольняє вимоги.

Отже, вимоги, встановлені санітарними правилами і нормами для виробничих приміщень та робочих місць не порушені.

4.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників

4.2.1. Мікроклімат робочої зони

Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (стіни, підлоги та стелі), технологічного устаткування, навантажених поверхонь технологічного устаткування, захисних конструкцій не виходить більш ніж на $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ за межі оптимальних величин температури повітря для даної категорії робіт.

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 в приміщенні лабораторії була визначена категорія робіт за важкістю - середня.

В таблиці представлені санітарні норми допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату лабораторії на підприємстві.

Таблиця 4.1

Значення допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату
лабораторії на підприємстві

Період року	Температура, °С		Відносна вологість (%) на робочих місцях		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	21-23	15	58-38	54	0,1	0,2
Теплий	22-24	21	58-38	51	0,1	0,2

4.2.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки: надзвичайно небезпечні; особливо небезпечні; помірнонебезпечні; малонебезпечні.

Шкідливі речовини у повітрі робочої зони поступають у вигляді пару, газу та пилу. Їх вплив на організм людини залежить від хімічного складу, розміру (дисперсності), форми та кількості частинок у одиниці об'єму.

Найбільш небезпечний вискодисперсний пил (5мкм) та гострокрайовий пил. Вискодисперсний пил найбільш глибоко проникає та затримується у легенях.

При виконанні роботи використовувались такі речовини, як: терморозширений графіт, силоксановий каучук; пероксид 2,4-дихлорбензолу.

Виробництво гумотехнічних виробів є джерелом найбільш шкідливих викидів у атмосферу.

До газоповітряних викидів цього виробництва відносять такі шкідливі речовини, як технічний вуглець (сажа), сірка, оксид цинку, фенілнафтиламін, тетраметилтіурамдисульфід (тіурам), а-меркаптобензотіазол (каптакс), альтакс, тальк, бензин, ацетон, ацетофенол, акролеїн, акрилонитрил, диметиламін, скипидар, капролактам, сірководень, толуол, бензол, метанол, фенол.

Процеси склеювання матеріалів супроводжуються виділенням в атмосферу різних розчинників (бензину БР-1 або БР-2, етилацетату).

Максимальне виділення шкідливих речовин відбувається в кінці процесу вулканізації при відкриванні кришки вулканізаційного котла, розкритті прес-форм. При остиганні гумових виробів виділення вулканізаційних газів в значній мірі зменшується.

Для попередження потрапляння парів розчинників у повітря робочої зони всі роботи з матеріалами проводяться у витяжній шафі. При переробці суміші каучуку продукти розкладу відводяться витяжною вентиляцією встановленою на ЛБВ. Також все приміщення потрібно щодня провітрювати через відкриті вікна та вентиляції.

2,4-дихлорбензол — органічний пероксид, представляє собою речовину, що вибухає від ударів і легкозаймиста.

Внаслідок цього вони використовуються часто не в чистому вигляді, а в розбавленому, наприклад, у вигляді паст. Ці пастаи безпечні при обробці і легко змішуються.

Деякі інші пероксидаи навіть у чистій формі бувають настільки стабільними, що не реагують на удар і тертя, однак, слід пам'ятати, що вони викликають подразнення шкіри і очей. Тому при роботі з ними необхідно надіти рукавички і окуляри.

За ступенем можливої дії на організм людини згідно з ГОСТ 12.1.007 пероксид відноситься до четвертого класу шкідливості.

Тальк — речовина токсична, яка відноситься до 4-го класу небезпеки

(речовини малонебезпечні).

Інші речовини: сажа – 0,15мг/м³; сірководень – 0,008 мг/м³; бензол – 0,5 мг/м³; бензин – 300 мг/м³ 4 клас; ацетон – 200 мг/м³ 4клас; фенол – 0,3 мг/м³ 2 клас; метанол – 5 мг/м³ 3клас.

Тальковий пил негативно впливає на органи дихання людини. Гранично допустима концентрація талькових аерозолів в повітрі робочої зони - 4 мг/м³.

Для захисту органів дихання від талькових аерозолів застосовують респіратори

4.3. Розробка заходів з охорони праці

4.3.1. Захист від виробничого шуму та вібрацій

На виробничій лінії є джерела, які викликають вібрацію. До них можна віднести валки, екструдер тобто устаткування, яке обертаються з великою швидкістю.

Відповідно до ДСН 3.3.6.0.37-99, допустимий рівень звуку на території підприємств, постійних робочих місць у виробничих приміщеннях має становити 80 дБА, а рівень шуму за даними практики становить 63 дБА, тобто в межах норми.

Для того, щоб зменшити вплив шкідливого шуму передбачаються такі заходи: внутрішні поверхні повинні бути облицьовані звуковбирними матеріалами (алюмінієва фольга).

Пропонується також забезпечення персоналу засобами індивідуального захисту, такими як беруші. Для зменшення шкідливого впливу вібрації використовуються вібропоглинаючі коврики.

4.4. Електробезпека

Основними причинами ураження людини електричним струмом є:

порушення ізоляції або втрата ізолюючих властивостей струмоведучих частин, що призводить до появи напруги на металевих конструктивних частинах електричного устаткування;

безпосередній дотик або небезпечне наближення до струмоведучих частин, що знаходяться під напругою;

падіння дроту, який знаходиться під напругою на конструктивні частини електроустаткування;

замикання фази електромережі на землю;

виникнення напруги кроку на ділянці землі, де знаходиться людина.

Лабораторія інституту за ступенем небезпеки ураження людини електричним струмом відноситься до класу підвищеної небезпеки, так як в є лабораторії струмопровідна підлога.

4.5. Пожежна безпека

Приміщення лабораторії складається з металу, яке всередині оббите скловатою і захищене облицюванням з негорючої алюмінієвої фольги (екранним теплоізоляційним покриттям).

Алюмінієва фольга — паронепроникне, слабогорюче покриття на негорючій основі, яке добре відбиває променисте тепло всередину приміщення.

В лабораторії горючими елементами є пластикові віконні рами і прорізи, покрівля, шаф, фарба на устаткуванні.

Відповідно до СНІП 2.09.02-85 цех відноситься до категорії Г та II ступеня вогнестійкості. Протипожежні розриви при такій ступені вогнестійкості не нормуються.

В лабораторії несучі елементи спроектовані негорючими з межею вогнестійкості в 1 годину.

На дільниці ЛБВ знаходяться первинні засоби пожежогасіння (2 вогнегасники, протипожежна кошма), а також аптечка. Первинні засоби

пожежогасіння розташовані на стінах на висоті не більше 1,5 м від рівня підлоги і не менш 1,2 м від дверей.

На рис. 4. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.

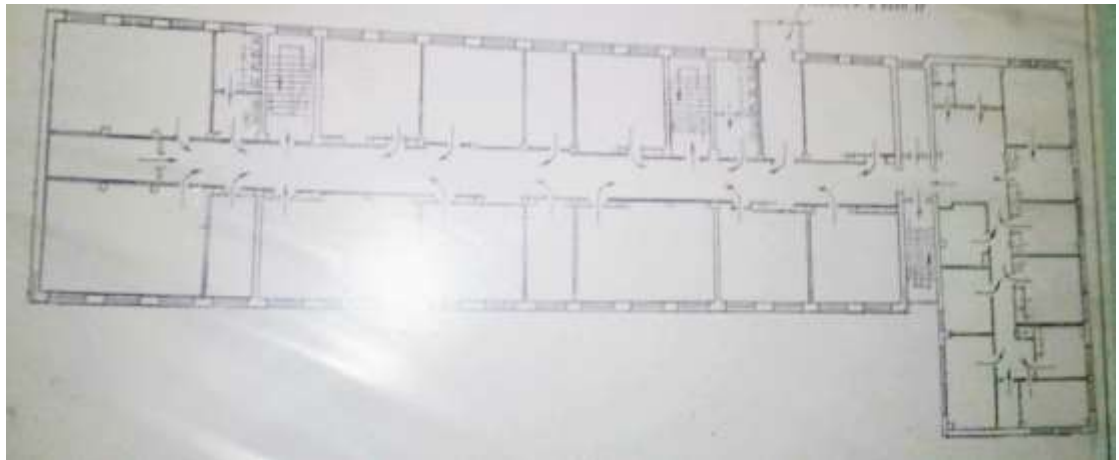


Рис. 4. План евакуації у випадку пожежі

При виникненні пожежі персонал, працюючий на ЛБВ, повинен:

- негайно зупинити електропостачання агрегатів ЛБВ;
- прийняти заходи для ліквідації займання первинними засобами пожежогасіння (вогнегасник, кошма тощо), доповісти керівництву (начальнику дослідної ділянки, головному інженеру, керівнику внутрішньої пожежної команди) про подію;
- евакуювати людей та при можливості товарно-матеріальні цінності;

У випадку аварії (виникнення сторонніх шумів, стуків, самовільної зупинки машини МЧХ-32 або транспортерної стрічки, відсутності водо- або електропостачання, відключення витяжної вентиляції) персонал, що працює на ЛБВ, повинен:

- зупинити завантаження вулканізатора гумовим профілем та машину МЧХ-32 гумовою стрічкою;
- відключити нагрів вулканізатора, зупинити машину МЧХ-32, після виходу всього звулканізованого профілю зупинити транспортер вулканізатора, в разі відключення електропостачання включити аварійне освітлення ділянки, виключити всі електроспоживаючі агрегати ЛБВ;

- доповісти керівництву (начальнику дослідної ділянки, головному інженеру) та слюсарю по ремонту обладнання про події.

У випадку необхідності оператор ЛБВ повинен:

- перевірити камери вулканізатора під час роботи на відсутність звисання гумового профілю з транспортерної стрічки
- зупинити подачу гумового профілю у вулканізатор;
- зупинити завантаження гумовою стрічкою машину МЧХ-32;
- виключити нагрів вулканізатора та вентилятор циркуляції вулканізаційних газів;
- одягнувши теплозахисні рукавички провести огляд камер вулканізації шляхом відкривання рухомих дверей, під час відкривання дверей слід остерігатися термічних опіків від вулканізаційних газів;
- при необхідності прибирати звислий гумовий профіль або інші предмети, які заважають руху транспортерної стрічки, слід використовувати металевий гак з довжиною ручки не менше 0,5 м;
- остаточне очищення вулканізатора проводять після закінчення роботи і його охолодження.

4.6. Навчання та перевірка з питань охорони праці

Персонал, який працює на ЛБВ, повинен пройти загальний інструктаж у відповідального з охорони праці, первинний інструктаж на робочому місці та повторний — 1 раз на 3 місяці.

Після проходження інструктажу робітник повинен мати теоретичні та практичні навички користування безпечним методом роботи на ЛБВ, мати

знання з охорони праці, правил техніки безпеки та правил протипожежної безпеки.

4.7. Спецодяг та засоби індивідуального захисту працівників

Персонал, що працює на ЛБВ, повинен бути одягнутий у спецодяг у відповідності з нормами. Йому безкоштовно видаються такі засоби захисту:

- комбінезон х/б - 1 комплект на 12 місяців (для чоловіків);
- халат х/б - 1 шт. на 12 місяців (для жінок);
- рукавиці гумові- 1 пара на 1 місяць;
- рукавиці теплозахисні- 1 пара на 1 місяць;
- взуття шкіряне на низькому підборі- 1 пара на 6 місяців.

В осінньо-зимовий період видаються:

- куртка х/б зимована 3 сезони;
- безрукавка х/б зимова на 3 сезони.

4.8. Розподіл повноважень з охорони праці

Відповідальність за дотримання вимог чинної інструкції несе начальник дослідно-експериментальної ділянки.

Відповідальність за організацію робіт на ЛБВ несе начальник ДЕД. У випадках неможливості зупинки технологічного процесу, переміна переміна, що обслуговує ЛБВ, відбувається обов'язково в присутності начальника дослідної ділянки та провідного інженера-технолога.

4.4. Висновки до розділу 4

В даному розділі було розглянуто та проаналізовано умови праці на робочому місці, а саме: організацію робочого місця, мікроклімат, наявність шкідливих речовин у повітрі та електробезпеку лабораторії.

Встановлено, що робоче місце відповідає всім вимогам з охорони праці та

є цілком безпечним для роботи. Однак, деякими несприятливими факторами у виробництві виробів є технологічні операції (вальцювання, дроблення, різання) супроводжуються виникненням інтенсивного шуму і вібрації.

РОЗДІЛ 5.

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Вплив силіконових каучуків на навколишнє природне середовище

Виробництво синтетичного каучуку є провідною галуззю хімічної промисловості. Але навіть при сучасному рівні технологічних процесів дана галузь вносить істотний неблагополучний внесок у формування техногенного навантаження на навколишнє середовище. Основними несприятливими факторами, що формують ризик, як і раніше залишаються паро- та газовиділення в навколишнє середовище [40-48].

В атмосферу виділяються продукти розпаду відповідних полімерів (стирол, дивиніл, толуол, ацетон), леткі компоненти (пластифікатор) і продукти окиснення окремих інгредієнтів сировини (окис вуглеводню, альдегіди і т. д.). Особливо складний склад газів, що утворюються при гарячій вулканізації гуми.

Виробництво гумотехнічних виробів є одним з найбільш шкідливих джерел викидів в атмосферу. Викиди підприємства цих матеріалів відрізняються за складом і агрегатним станом (пари, гази, аерозолі, тверді речовини).

До газоповітряних викидів виробництва відносять такі шкідливі речовини, як технічний вуглець (сажа), сірка, оксид цинку, фенілнафтиламін, тетраметилтіурамдисульфід (тіурам), а-меркаптобензотіазол (каптакс), альтакс, тальк, бензин, ацетон, ацетофенол, акролеїн, акрилонитрил, диметиламін, скипидар, капролактам, сірководень, толуол, бензол, метанол, фенол.

Процеси склеювання матеріалів супроводжуються виділенням в атмосферу різних розчинників (бензину БР-1 або БР-2, етилацетату).

Максимальне виділення шкідливих речовин відбувається в кінці процесу вулканізації при відкриванні кришки вулканізаційного котла або при розкритті прес-форм. При остиганні гумових виробів виділення вулканізаційних газів в значній мірі зменшується.

На гідросферу так само виявляється вкрай несприятливий вплив.

На виготовлення 1 т синтетичного каучуку потрібно до 2 800 м³ води.

Після використання вода частково повертається в водойми у вигляді сильно забруднених стічних вод, що призводить до ослаблення або подавлення життєдіяльності водних організмів, тому затрудняються процеси самоочищення водойм.

Супутніми несприятливими факторами у виробництві синтетичних виробів є підвищена температура повітря, теплове випромінювання від устаткування і готових виробів та деякі технологічні операції (дроблення, різання, шліфування, вальцювання) супроводжуються виникненням інтенсивного шуму і вібрації.

Багато продуктів горіння полімерів небезпечні для здоров'я людини.

Шкідливі хімічні речовини, що виділяються в повітряне середовище в процесі виготовлення синтетичних виробів, можуть викликати професійні захворювання і інтоксикації. При безпосередньому контакті шкірних покривів працюючих з окремими видами сировини при виготовленні синтетичних виробів спостерігаються професійні захворювання шкіри.

У промисловості СК широко застосовується різна вуглеводнева сировина (бутан, ізобутан, ізопентан), мономери (бутадиєн, ізопрен, ізобутилен), а також допоміжні речовини і розчинники, які при порушенні технологічного регламенту виробництва і недотриманні вимог щодо безпечної експлуатації можуть створити вибухонебезпечні концентрації, викликати загоряння, пожежу, вибухи з виведенням з ладу обладнання та травмуванням обслуговуючого персоналу.

Горіння - це швидко протікаючий процес сполучення горючої речовини з киснем повітря, що супроводжується як правило, виділенням продуктів горіння, теплоти і світла. Умовою виникнення горіння є одночасне присутність поза горючої речовини, кисню і джерела запалювання. Горіння не може виникнути, якщо відсутній один із цих умов. Система попередження і боротьби з пожежами заснована то на тому, щоб не допустити одночасного існування даних трьох умов.

5.2. Методи і засоби захисту навколишнього середовища від негативних впливів каучуку

Більшість виробників синтетичного каучуку вважають екологічну безпеку невід'ємним елементом своєї діяльності.

Для попередження потрапляння парів розчинників у повітря робочої зони всі роботи з матеріалами для отримання гумотехнічних виробів виконуються у витяжній шафі. При переробці суміші каучуку продукти розкладу відводяться витяжною вентиляцією встановленою на ЛБВ.

Також підприємство необхідно щодня провітрювати через відкриті вікна та вентиляції.

Діють корпоративні системи екологічного менеджменту, які спрямовані на попередження можливого негативного впливу на навколишнє середовище; відстежується поточний стан обладнання, технологічних процесів, що впливають на природу; здійснюється навчання і залучення всіх співробітників підприємств в роботу щодо забезпечення екологічної безпеки, розробляються і затверджуються екологічні програми по роботі з відходами, направлені на поетапне зниження негативного впливу на навколишнє середовище.

Захист водойм

Зміна екологічної обстановки і вимог санітарних і рибоохоронних норм висуває завдання удосконалити системи водного господарства підприємств синтетичного каучуку, які характеризуються великим обсягом водоспоживання і значним викидом стічних вод.

В основу раціонального використання водних ресурсів покладені наступні основні принципи:

скорочення водоспоживання за рахунок застосування апаратів повітряного охолодження перероблених продуктів;

широке використання для цілей промислового водопостачання систем оборотного водопостачання, що працюють із мінімальним скиданням або взагалі без скидання промислових вод у водойми;

- скорочення кількості стічних вод в промислових процесах і покращення їх очищення;

- використання очищених стічних вод різних категорій для поповнення систем промислового водопостачання і технічних потреб, що дає можливість створення замкнутих систем без скидання стічних вод у водойми;

- застосування нових, більш ефективних обладнань водопідготовки і очистки стічних вод.

Створення замкнутих систем водного господарства заводів з виробництва СК є головним науково-технічним напрямом, який забезпечує подальший розвиток підприємства і забезпечує вимоги охорони водойм.

На заводах СК експлуатується понад 300 апаратів повітряного охолодження, які дають економію водоспоживання близько 60 тис. м³/год по оборотній воді.

Значного скорочення споживання свіжої води і викиду продувних стічних вод можна домогтися шляхом підвищення кратності концентрування (розпарювання) води в оборотних системах.

Науково-технічні розробки останніх років і досвід роботи на передових підприємствах показали можливість створення безпродувних систем оборотного водопостачання.

Нормальна робота теплообмінного обладнання при високих коефіцієнтах упарювання (6-8) досягається обробкою оборотної води, що забезпечує запобігання сольових відкладень на теплопередаючій поверхні, корозії обладнання, біообростань і відкладень зважених речовин.

Для запобігання карбонатних відкладень застосовується підкислення оборотної води. Обробка води інгібіторами корозії з хлоруванням забезпечує запобігання корозії і біообростанню.

Для підтримки на необхідному рівні кількості зважених речовин в оборотній системі застосовують різні фільтри, відстій води в резервуарах градирень, які оборудують колонними відстійниками. Шлам з резервуарів градирень і промивні води з фільтрів направляють на очищення від зважених речовин і коригування мінерального складу - пом'якшення або обезсолення.

В процесі створення безпродувних систем оборотного водопостачання істотно поліпшена конструкція градирень: в резервуар градирень вбудований поличковий відстійник, який покращує якість оборотної води, застосовується більш досконалий краплевловлювач, який забезпечує санітарно-гігієнічний стан градирень при підвищенні коефіцієнта випаровування і реагентної обробки води. Це збільшує довговічність градирень, підвищує ефективність їх роботи і знижує будівельну вартість.

Економічний ефект безпродувних систем оборотного водопостачання дозволяє поліпшити техніко-економічні показники виробництва.

Заводи синтетичного каучуку відрізняються різноманітністю і складністю технологічних процесів, які супроводжуються утворенням стічних вод складного хімічного складу, що вимагають глибокого очищення.

Завдання знежирення стічних вод вирішується у двох напрямках:

1. Поліпшення технології діючих і проєктованих виробництв в напрямленні скорочення кількості стічних вод і їх якісного складу.

До комплексу заходів такого характеру відносяться внутрішньотехнологічний водооборот, локальна очистка стічних вод, зміна рецептури реакційної суміші з метою зниження кількості стоків і виключення застосування токсичних і біологічно неокиснювальних речовин.

Зі стічних вод перед скиданням в каналізацію видаляють токсичні солі важких металів, полімери, вибухонебезпечні вуглеводні, продукти які підлягають утилізації, біологічно неокиснювальні речовини і інші шкідливі речовини.

Застосування регенеративних методів очищення дозволяє зробити маловідходними навіть такі багатоводні процеси, як двостадійні процеси дегідрування бутану в бутадієн, ізопентана в ізопрен, етилбензолу в стирол.

Очищення конденсатів і їх повторне випаровування з подальшим використанням вторинної пари на першій стадії двохстадійного процесу отримання бутадієну виключає скидання в каналізацію близько 30 тис. м³/добу стічних вод і на 300 тис. т/добу скорочує кількість зроботаних забруднень.

Найбільш ефективним з цього типу заходів є створення маловідходні технології. Впровадження методу одностадійного дегідрування бутану під вакуумом у виробництві бутадієну зменшуються кількість стічних вод в порівнянні з двохстадійним методом більш ніж в 100 разів.

У виробництві ізопрену з ізобутилену, формальдегіду більш ніж в 10 разів скорочується кількість стічних вод при переході використання як каталізатора замість сірчаної кислоти щавлевої кислоти з рециклом водного шару.

У виробництві ізопренового каучуку застосування нової каталітичної системи більш ніж в 2 рази скоротило кількість стічних вод на відмивання. Ведуться роботи, що дозволяють в майбутньому виключити відмивку полімеру від продуктів розкладу каталітичного комплексу.

2.Наразі вирішуються питання підвищення ефективності застосованих схем і споруд біологічного очищення і доочищення стічних вод.

Доочищення стічних вод із застосуванням різних методів дозволяє утилізувати стічну воду в якості джерела водопостачання і створити схему без скидання стічних вод у водойми.

Застосування зазначених вище технічних рішень дозволяє збільшувати потужності виробництва СК не тільки без залучення додаткових джерел водопостачання, але й з припиненням забору води з джерел при деякому скороченні скидання стічних вод на очистку.

Захист повітряного басейну

Кількість шкідливих речовин, що надходять в атмосферу з виробничими викидами від підприємств СК, обчислюється десятками тисяч тонн.

Основними джерелами забруднення атмосфери є мономери, що виділяються при коагуляції та сушінні каучуку, а гази, що виділяються з електрофільтрів при дегідруванні вуглеводнів, гази регенерації після повітряних холодильників виробництва ізопрену, гази регенерації після осушувачів в виробництвах бутилкаучуку.

При випуску основної продукції на підприємствах СК в остаточній кількостях в атмосферу надходять наступні шкідливі речовини: вуглеводні граничні і неграничні нормальної будови, ацетон, ацетонітрил, аміак, ацетальдегід формальдегід, метанол, фенол, стирол, 2-метилстирол, ізопрен, бутадієн, пил органічний і мінеральний.

Основні заходи з охорони повітряного басейну:

застосування резервуарів ізотермічного зберігання зріджених газів;

заміна застарілого пилоочисного обладнання, а також малоефективних електрофільтрів в цехах дегідрування бутана на більш сучасні;

заміна поршневих компресорів на турбокомпресори в цехах газорозділення;

заміна застарілих сушарок каучуку у виробництві бутадієн-стирольних каучуків на сучасні з меншою витратою повітря;

застосування каталітичного догоряння органіки, що міститься в повітрі від вентиляційних агрегатів цехів, виділення ізопренового каучуку;

будівництво додаткових печей каталітичного догоряння органіки, яка міститься в повітрі, що відходить від сушилок у виробництві каучуку СКМС.

Подальше зниження викидів в атмосферу в виробництвах мономерів буде здійснюватися за рахунок будівництва нових установок, в яких замість двохстадійних процесів застосовуються одностадійні.

У виробництві бутадієну збільшення потужностей передбачаються в першу чергу за рахунок будівництва установок з комплексною переробкою піролізної фракції C_4 .

Діюче виробництво бутадієну двохстадійним дегідруванням н-бутану в перспективі передбачається реконструювати з переводом другої стадії дегідрування на окиснювальне дегідрування н-бутану з скороченням майже на 50% загальної витрати енергоресурсів.

У виробництві ізопрену передбачається подальше удосконалення діючих виробництв шляхом заміни каталізаторів на більш ефективні, кваліфіковане використання рідких відходів і зниження вмісту шкідливих речовин у стічних водах.

У виробництві стереорегулярних каучуків будуть впроваджуватися нові каталітичні системи, це дозволить виключити утворення олігомерів і різко знизити викиди вуглеводнів.

Застосування нового стоппера в якості добавки у виробництві бутадієн-стирольних каучуків дозволить вдвічі знизити залишковий вміст мономерів в латексі після його дегазації, а отже, викиду їх при сушінні каучуку, збільшити міжремонтний пробіг обладнання, а також значно покращити якість стічних вод, які направляються на очищення.

Вулканізований еластомер представляє собою нерозчинний теплостійкий матеріал, що робить неможливим його пряму переробку і повторне використання гумових виробів. Тому, проблеми навколишнього середовища, викликані накопиченням зношених шин і інших гумових виробів дуже серйозні.

Шини створюють серйозні проблеми для навколишнього середовища: небезпека пожежі, розмноження гризунів, москітів представляють загрозу для здоров'я людини.

Зношені гумові вироби, зроблені на основі високоякісних каучуків, становлять великий потенціал сировини для гумової промисловості.

Головними причинами, які стримують застосування вторинної сировини являються суворі вимоги до якості гумових виробів, і отже до якості вторинної сировини; використання інших матеріалів замість каучуку (пластмаси в деяких випадках), високі витрати на переробку відходів через суворі інструкції по захисту середовища; порівняно високий рівень трудової затрати і отже, висока вартість відновлення каучуку.

Однак, посилюються законодавство, що обмежує заходи відходів вимагає пошук економічного і екологічно чистого методу переробки відходів гумового виробництва. Недавня агресивна політика автомобільної промисловості націлена на збільшення використання перероблених гумових матеріалів. Це може бути прикладом зростаючого попиту на такі технології.

Головна мета полягає у аналізі сучасного стану проблеми переробки відходів гумотехнічних виробів, включаючи існуючі методи і нові технології подрібнення, відновлення і девулканізації, і також можливості застосування у виробі продуктів переробки.

Девулканізація - процес перетворення невулканізованих відходів з використанням механічної, теплової, або хімічної енергії в стані, якому вони можуть бути змішні, оброблені і вулканізовані знову.

Строго кажучи, девулканізація може бути визначена як процес руйнування повністю або частково, полі-, ди-, і моносультфідних поперечних зв'язків сформованих при вулканізації.

Девулканізацію перекисного і смоляного вулканізатора можна розглядати як процес руйнування вуглець-вуглецевих або інших, сильніших міжмолекулярних зв'язків. Однак, в існуючій концепції девулканізація визначена як процес руйнування хімічної сітки по макромолекулярним ланкам.

До методів переробки гумових виобів відносять: відновлення, розмелювання, подрібнення, мікрохвильові та ультразвукові процеси, піроліз і спалювання. Технології використання продуктів переробки також розвиваються, в тому числі для виробництва гумових виробів і добавок для термопластів, як добавок в асфальт і цемент.

Вироби із переробленої гуми

Суміші, які містять девулканізатор або крихту, можуть використовуватися різними виробниками, для того щоб робити отримувати різноманітні гумові вироби.

Зокрема ці суміші можуть використовуватися для виробництва підосви взуття, труб, транспортерних стрічок, технічних гумових ліпних прикрас, автомобільних ковриків, підлог в стійлах для домашньої худоби, дитячих майданчиків, залізничних переїздів, покриттів для сходинок під'їздів будинків різних профілів, акумуляторних батарей та інших фірмових гумових виробів.

З тих пір як переробляють наповнений технічними вуглецем каучук, вироби з продуктів його переробки мають чорний колір і не можуть використовуватися для виготовлення кольорових виробів, якщо додаткові заходи по зміні кольору не були прийняті.

Очевидно, для кожного такого використання крихта і девулканізатор повинні піддаватися великому дослідженню піролізу.

Розвиток наукових технологій і процесів для рециркуляції гумових виробів і використання перероблених виробів в різних кінцевих продуктах, значно зменшив світовий попит енергії, забезпечив поновлення каучука з гумових відходів і зменшило забруднення навколишнього середовища.

5.3. Законодавча база захисту НС на хімічному підприємстві

Хімічні підприємства зобов'язані вживати ефективні заходи до дотримання технологічного режиму і виконання вимог з охорони природи, раціонального використання і відтворення природних ресурсів та оздоровлення довкілля.

За загальними екологічними вимогами щодо експлуатації підприємств, встановлених низкою нормативно правових документів, підприємства повинні забезпечити дотримання встановлених нормативів якості довкілля на основі дотримання затверджених технологій, впровадження екологічно безпечних технологій і виробництв, надійної й ефективної роботи очисних споруд, установок і засобів контролю, знешкодження й утилізації відходів.

Викиди і скиди шкідливих речовин, захоронення відходів допускаються на основі дозволу, що видається спеціально уповноваженими державними органами. В дозволі встановлюються нормативи ГДВ і ГДС шкідливих речовин й інші умови, що забезпечують охорону довкілля і здоров'я людини.

Порушення встановлених нормативів призводить до обмеження, призупинення діяльності підприємства за приписом спеціально уповноважених на те державних органів в області охорони довкілля та санітарно-епідеміологічного нагляду. Підприємства, що спричинили шкоду довкіллю, здоров'ю забрудненням навколишнього середовища зобов'язані її відшкодувати в повному об'ємі відповідно до чинного законодавства.

Конкретні екологічні вимоги до експлуатації підприємств, що стосуються охорони атмосферного повітря і захисту від несприятливого впливу відходів виробництва і споживання, визначенні відповідними нормативно-правовими актами України.

Згідно вимог ЗУ "Про охорону атмосферного повітря" при експлуатації об'єктів господарської та іншої діяльності не можна перевищувати нормативи якості повітря відповідно до екологічних, санітарно-гігієнічних, а також будівельних норм і правил. Забороняється розміщення й експлуатація об'єктів господарської й іншої діяльності, які не мають передбачених правилами охорони

атмосферного повітря установок очищення газів і засобів контролю за викидами шкідливих речовин в атмосферу.

Підприємства, які мають стаціонарні джерела викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря, зобов'язані: забезпечувати проведення інвентаризації викидів шкідливих речовин і розробку норм ГДВ; упроваджувати маловідходні та безвідходні технології з метою зниження рівня забруднення; планувати і здійснювати заходи з уловлювання, утилізації, знешкодження викидів шкідливих речовин в повітря, скорочення чи повне виключення таких викидів; здійснювати заходи з попередження й усунення аварійних викидів шкідливих речовин, а також з ліквідації наслідків його забруднення; здійснювати облік викидів шкідливих речовин та їх джерел, проводити виробничий контроль за дотриманням встановлених нормативів викидів; дотримуватись правил експлуатації споруд, устаткування, призначеного для очищення і контролю викидів; забезпечувати своєчасне вивезення забруднюючих атмосферне повітря відходів з відповідної території об'єкта господарської діяльності на спеціалізовані місця складування чи захоронення таких відходів, а також на інші об'єкти господарської діяльності, що використовують такі відходи як сировину; негайно передавати інформацію про аварійні викиди, що викликають забруднення атмосферного повітря, яке може загрожувати життю і здоров'ю людини та довкіллю, до державних органів нагляду і контролю.

Об'єктами природокористування на території промислових підприємств можуть бути водні ресурси і надра, вилучення яких здійснюється на підставі спеціальних дозволів. Згідно Водного Кодексу до водного фонду країни належать: поверхневі води — природні водойми, водотоки, штучні водойми, канали, інші водні об'єкти; підземні води та джерела; внутрішні морські води і територіальне море. До земель водного фонду належать землі, зайняті: річками, озерами, водосховищами, болотами й іншими водоймами; прибережними захисними смугами вздовж водойм; гідротехнічними, іншими водогосподарськими спорудами і каналами, а також землі, виділенні під смуги відведення для них; береговими смугами водних шляхів.

Водокористувачі мають право: здійснювати загальне та спеціальне водокористування; використовувати водні об'єкти на правах оренди. Загальне водокористування здійснюється громадянами для задоволення їх потреб безкоштовно, без закріплення водних об'єктів за окремими особами та без надання відповідних дозволів. Спеціальне водокористування — це забір води з водних об'єктів із застосуванням споруд або технічних пристроїв, використання води та скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти; здійснюється на підставі дозволу за клопотанням водокористувача з обґрунтуванням потреби у воді, погодженим з відповідними державними органами.

Для отримання дозволу на водокористування заявник надає до відповідного органу документи, які характеризують підприємство. Такі, як: документ про узгодження питання про виділення земельної ділянки, необхідної для здійснення водокористування; генеральний план підприємства з визначенням меж землевідведення, водних об'єктів, створів забору/скиду, точок лабораторного контролю води, водозахисних зон і прибережних захисних смуг, зон санітарної охорони, характеристики водного об'єкта; склад заходів у разі виникнення надзвичайної ситуації.

Основними елементами системи управління охороною навколишнього середовища в Україні є лімітування, ліцензування, сертифікація і паспортизація, яка проводяться згідно екологічних вимог нормативної документації.

Лімітування - це діяльність зі встановлення меж шкідливого впливу на довкілля і людину чи обмежень на використання природних ресурсів. Мета лімітування полягає у затвердженні для підприємств, установ й організацій лімітів використання або видобування природних ресурсів, лімітів викидів і скидів забруднювальних речовин у природне середовище та лімітів на утворення і розміщення відходів. Розробка лімітів ґрунтується на відповідних екологічних нормах.

Ліцензування - заходи, які пов'язані з видачею ліцензії, переоформленням документів, що підтверджують наявність ліцензій, призупиненням й

анулюванням ліцензій, наглядом за дотриманням ліцензіатами відповідних вимог і умов.

Ліцензія - право на здійснення ліцензійованого виду діяльності при обов'язковому дотриманні ліцензійних вимог і умов, виданий ліцензіуючим органом ліцензіату.

Процес ліцензування відносять до одного з механізмів екологічного нормування, що виконує дві найважливіші функції: контрольну - виражається у здійсненні контролю діяльності ліцензіата відповідним державним уповноваженим органом, превентивну - за допомогою встановлення в ліцензії норм використання природних ресурсів, меж хімічних, фізичних і біологічних впливів, інших екологічно значимих умов на основі даних про масштаби і види діяльності;

З метою контролю за якістю виробленої продукції, дотриманням норм і вимог екологічної безпеки в процесі виробництва, запобігання шкідливого впливу забруднення довкілля на здоров'я людей вводиться система екологічної сертифікації.

В Україні створено основи законодавчої бази формування механізму екологічної сертифікації ЗУ "Про стандартизацію", "Про підтвердження відповідності", "Про акредитацію органів з оцінки відповідності" тощо.

Екологічна паспортизація об'єктів — збирання суб'єктом господарювання узагальнених за спеціально встановленою формою даних про екологічні показники діяльності об'єкта, використання ним природних ресурсів, ступінь потенційної небезпеки для довкілля з метою підготовки управлінських рішень.

Екологічний паспорт — система даних, виражених через групу стандартизованих показників, що відображають рівень використання природних й інших ресурсів і ступінь впливу на основні компоненти довкілля. Одна з основних цілей паспортизації це встановлення гранично допустимого впливу промислових об'єктів, технологій, іншої господарської діяльності на довкілля з урахуванням його фонового стану.

5.4. Висновки до розділу 5

Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

Всі рішення прийняті в роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях [48, 49-57].

ВИСНОВКИ

1. Показана можливість використання ультразвукового поля для синтезу кополімерів на основі метилакрилатів та полівінілпіролідону.
2. Досліджені закономірності полімеризації метакрилата у присутності полівінілпіролідону під дією ультразвукового поля.
3. Виявлено, що ультразвукове поле проявляє активуючий вплив на процес полімеризації, який протікає радикальним механізмом з утворенням прищеплених та структурованих кополімерів.
4. Встановлено, що ультразвук прискорює процес за рахунок вивільнення енергії кавітації, що веде до збудження реакційної системи з подальшим розривом найслабших σ -зв'язків мономеру. Виявлений ефект дозволяє вперше обґрунтувати та експериментально довести можливість синтезу прищеплених кополімерів полівінілпіролідону з вінільними мономерами під дією ультразвуку на межі фаз можливий при кімнатній температурі без використання традиційних ініціаторів радикальної полімеризації.
5. Синтезовані в ультразвуковому полі полімери визначаються підвищеними теплофізичними та механічними властивостями, кращою гідрофільністю та

проникністю, хорошими плівкоутворюючими властивостями, що значно розширює сферу їх застосування.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Belnikevich N., Panarin E., Nazarova O., Budtova T. Sorptions characteristics of interpolymers, the products of reactions of N-vinylpyrrolidone copolymers with vinylamine and acrolein // Zh. Prikl. Khim. - 1998. - Vol.71, № 4. - P. 651-654.
2. Elassar A., El-Savy N., Alsagheer F. Novel heterocyclic synthesis and investigation of radiation-grafted low-density polyethylene with 2-N-vinylpyrrolidone // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - Vol.74, №12. - P. 2963-2970.
3. Al Sagheer F., El-Sawy N. Investigation of radiation-grafted and radiation-modified N-vinyl-2-pyrrolidone onto polypropylene film // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. - Vol.76, №3. - P. 282-289.
4. Lee S., Kim H., Park S. Effects of polyvinylpyrrolidone on the copolymerization of acrylonitrile and methyl acrylate initiated by azobisisobutyronitrile in dimethylformamide solution system // Hanguk Somyu Konghakhoechi. - 1997. - Vol.34, № 9. - P. 591-597.
5. Gesser H.D. Contact lenses - Пат. США, №3925178, 1976. РЖ Хим, 1976, 16 Т441П.

6. Пат. 4054624 США, МКИ B29D11/00, B29C7/00. Preparing a hydrated contact lens: Пат. 4054624 США, МКИ B29D11/00, B29C7/00 / Le Boeuf A., Warner-Lambert Co. - Заявл. 15.12.75; Оpubл. 18.10.77. - 5с..
7. Тхир И.Г., Сошко А.И., Суберляк О.В., Стадник В.П. О диффузии электролита NaCl через гидрофильный полимер на основе монометакрилата этиленгликоля и ПВП // Ж. прикл. хим. - 1983. - № 10. - С.2250 - 2253.
8. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Лесяк Л.Г. Зависимость теплофизических и механических свойств некоторых гидрогельных полимеров от исходного композиционного состава // Вестн. Львовского политехн. ин-та. - 1980. - №139. - С. 75-77.
9. Пат. 9848858 Англія, МКИ A61L015-24. An adhesive agent and use of such agent: Пат. 9848858 Англія, МКИ A61L015-24 / Chen, Fei; Coloplast A/S, Den.; Заявл. 30.04.97; Оpubл.29.04.98. - 25 с.
10. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Годій А.Б. Ефекти межі фаз в прищепленій полімеризації взаєморозчинних реагентів // Фізика конденсованих високомолекулярних систем Наукові записки Рівненського педінституту. - 1997. - Вип.3. - С. 88-90.
11. Левицький В.Є., Годій А.Б Вплив міжфазних характеристик у системі вінільний мономер-полівінілпіролідон на будову та властивості співполімерів // Вісник ДУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 1997. - №332. - С. 117-120.
12. Суберляк О.В., Курило М.С., Шекета М.Л. Термометрические исследования блочной трехмерной полимеризации композиций на основе 2-ОЭМА // Вестн. Львов.политехн. ин-та. - 1982. - № 163. - С. 41 - 43.
13. Ляпунов В.В. Поликонденсация диметакрилата с гексаметилендиамином в присутствии полимерных матриц. Рук. доп. в КазНИИНТИ. - 1985. - № 997/
14. Ямамата Н., Омори, Коми И. Матричная полимеризация акрилового ангидрида в присутствии 1-винил-2-пирролидона. - 1985. - № 4. - С. 776-781. РЖ.Хим., 1985,17С268.

15. Суберляк О.В., Воробьев А.А., Сошко А.И., Курило М.С. Привитая полимеризация монометакрилата этиленгликоля к поливинилпирролидону // Укр. хім. ж-л. - 1985. - № 7. - С.767-769.
16. Суберляк О.В., Скорохода В.И., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // ВМС. - 1989. - т.31. - С.336-340.
17. Суберляк О.В., Шекета М.Л. Реакционная способность фоточувствительных поливинилпирролидон-2-оксиэтилметакрилатных композиций // Укр. хім. ж-л. - 1993. - № 12. - С.1325-1329.
18. Шекета М.Л. Дослідження закономірностей фотополімеризації метакрилових ефірів у присутності полівінілпіролідону: Автореф. дис. на здобуття наук. ступ. Канд. хім. наук: 02.00.06 / ДУ «ЛП». - Львів, 1998. - 16с.
19. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Скорохода В.Й., Годій А.Б. Фізико-хімічні явища на межі фаз вінільний мономер-водний розчин полівінілпіролідону // Укр. хім. ж-л. - 1998. - Т.64, № 5-6. - С.122-125.
20. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Порецкая М.Ш. Исследование кинетики привитой фотополимеризации монометакрилового эфира этиленгликоля к ПВП // Вестн. Львов. Политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение - 1984. - № 181. - С. 52-53.
21. Ekenstein G. The influence of temperature on the template polymerization of methacrylic acid in the presence of polyvinylpyrrolidone // Polym. Com. - 1984/ - Vol.25, №4, - P.105-107.
22. Маргулис М.А. Основы звукохимии. - М.: Высшая школа, 1984. - 272 с.
23. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. - М.: Химия, 1986. - 288 с.
24. Маргулис М.А. Современные представления о природе звуко-химических реакций // Журн. Физ. Химии. - 1981. - Т.55. - № 1. - С. 154-158.
25. Маргулис М.А. О механизме химических реакций, возникающих в ультразвуковом поле // Ж. физ. химии. - 1969. - Т.43, вып.8. - С. 1935-1950.

26. Мальцев М.А. Ультразвуковая активация гетерогенных катализаторов и гетерогенных каталитических реакций // Ж. физ. химии. - 1976. - Т.50, № 7. - С. 1641-1652.
27. Мягченков В.А., Крикуненко О.В. Ультразвукова деструкція гідролізованого поліакриламід у водно-сольових середовищах // ВМС. - 1995. - Т.37, № 1. - С.44-45.
53. Henglein A., Grutierrez M. Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound: a comparative study of polymer degradation and iodide oxidation // J. Phys. Chem. - 1990. - 94, № 12. - P.5169-5172.
28. Prise G.I. Ziegler-Natta polymerisation under higher intensity ultrasound // Polymer. - 1992. - № 20. - P.4423-4427.
29. Nicholson John. Researchers sound out polymer production // New Sc. - 1990. - 128, № 1738.
30. Chou H., Stoffer J. Ultrasonically initiated free radical-catalyzed emulsion polymerization of methyl methacrylate (I) // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - Vol.72, № 6. - P.797-825.
31. Chou H., Stoffer J. Ultrasonically initiated free radical-catalyzed emulsion polymerization of methyl methacrylate (II): Radical generation process studies and kinetic data interpretation // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - Vol.72, № 6. - P.827-834.
60. Gopalan A., Vasudevan T., Umapathy S. Polymerization of methacrylamide in the presence of ultrasound and peroxomonosulphate // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. - Vol.76, № 4. - P.524-529.
32. Naka Yukihiro, Yamamoto Yukio. Получение несферических частиц путем ультразвукового воздействия во время радиационной полимеризации // Kibunshi ronbunshu. - 1993. - Vol.50, № 4. - P.287-293.
33. Сильные и сверхсильные магнитные поля и их применение. Под ред. Ф. Херлаха. - М.: Мир, 1998. - 456с.
34. Salikhov K.M., Molin Yu.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam, 1984. - 380p.

36. Иванов В.Б. Магнитно-спиновые эффекты при синтезе и химических превращениях полимеров // Высокомол.соед. - 1991. - Т.33, № 9. - С.
37. Kimura T., Ito E. Магнитная ориентация жидкокристаллических полимеров и жидкая кристалличность кристаллических полимеров // Japan J. Polym. Sci and Technol. - 1996. - Vol.56, № 4. - P. 195-203.
38. Пашковский Е. Образование стационарных и переходных периодических структур в нематических системах полимеров с боковыми цепями // Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам. - 1996. - С.57.
39. Buchachenko A.L. MIE versus CIE: Comparative Analysis of Magnetic and Classical isotope Effects // Chem. Rev. - 1995. - 95, No 7. - P. 2507-2528.
40. Віленський В.О. Вплив зовнішнього магнітного поля на структуру уретаномісних блоксополімерів // Доп. НАН України. - 1996, - № 12. - С. 141-147.
41. Dibyendu S.B., Sukumar M. Polymerization under magnetic field. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate // Polymer. - 1998. - Vol. 39, № 3. - P. 525-531.
43. Люлин С.Б., Готлиб Ю.Б. Изменение конформационных характеристик и ориентация полимерных цепей в сильном дипольном поле // Высокомол. соедин. Сер. А. - 1996. - Т. 38, № 2. - С. 252-257.
44. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Петров В.В. Вплив на радикальну полімеризацію метилметакрилату магнітного поля різної напруженості: структура та властивості одержаних полімерів // Доп. НАН України. - 1998, - № 2. - С. 156-160.
46. Bag P., Maiti S. Polymerization under magnetic field. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate // The International journal for the Science and Technology of Polymers. = 1998. - Vol.39, № 3. - P. 525-531.
47. Suberlyak O., Skorokhoda V., Levitsky V. The effect of phase boundary on polymerization of vinyl monomers in the presence of polyvininylpyrrolidone // Ukr. Polym.J. - 1995. - №1-2. - P.177-185.

- 48.Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч.посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.
- 49.Дія населення у надзвичайних ситуаціях. РВЦ ЦО, Київ, 1997 р.
50. Безпека життєдіяльності. Метод.вказівки до виконання практичних, інд.робіт та ДКР. К.: КІП. – 2007. – 120 с.
51. ДСН 3.3.6.042–99. «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень».
52. Постанова Кабінету Міністрів України № 368 від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями».
53. ДБН В.2.5-28-06 «Інженерне обладнання будинків і споруд / Природне і штучне освітлення».
- 54.Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду № 224 від 01.10.2007 р.
55. ДСН 3.3.6.037–99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку».
56. ДСН 3.3.6.039–99 «Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації».
57. Михайлюк В.О., Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. – 168 с.